



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM OPTICKÝCH A INTERFERENCEČNÍCH JEVŮ NA
TENKÝCH VRSTVÁCH ORGANICKÝCH MATERIÁLŮ**

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES AND INTERFERENCE PHENOMENA ON THIN FILMS OF ORGANIC
MATERIALS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Veronika Schmiedová

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0136/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Ing. Veronika Schmiedová	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (P2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808V016)	
Vedoucí práce	prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Studium optických a interferenčních jevů na tenkých vrstvách organických materiálů

Zadání dizertační práce:

- 1) rešerše na téma využití spektroskopických metod při studiu vlastností transparentních vrstev
- 2) měření a vyhodnocení elipsometrických dat a UV VIS spekter
- 3) aplikace uvedených optických metod na tenké vrstvy organických, resp. anorganických materiálů
- 4) interpretace výsledků s ohledem na potenciální aplikace ve fotovoltaice

Termín odevzdání dizertační práce: 31.8.2016

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Veronika Schmiedová
Student(ka)

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Dizertační práce je zaměřena na studium optických vlastností tenkých vrstev, stanovení jejich tloušťek a disperzních závislostí indexu lomu. V první části jsou shrnuty teoretické poznatky o spektroskopické elipsometrii včetně charakterizace polarizace světla, stanovení fyzikálních vlastností a vyhodnocení experimentálních dat. Následuje experimentální a výsledková část, která se věnuje přípravě a charakterizaci tenkých vrstev studovaných materiálů: oxidu titaničitého (TiO_2), nových organických materiálů (MDMO-PPV, PCDTBT, PCBTDP, PC_{60}BM , PC_{70}BM) a redukovaného grafen oxidu (rGO), s ohledem pro jejich potenciální využití v organické fotovoltice.

ABSTRACT

Ph.D. thesis is focused on the study and determination of layer thickness and optical properties, such as the dispersion dependence of the refractive index of various materials prepared in the form of thin layer. In the first part of this work the theoretical findings in the field of spectroscopic ellipsometry are summarized. These findings are followed by the description and characterization of the light polarization, evaluation of experimental data and determination of the physical properties of studied materials. Experimental and result section of this work is devoted to the preparation and characterization of thin films of the studied materials: titanium dioxide (TiO_2), new organic materials (MDMO-PPV, PCDTBT, PCBTDP, PC_{60}BM , and PC_{70}BM) and reduced graphene oxide (rGO). These were all selected with respect to their potential use in the organic photovoltaics.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické materiály, anorganické materiály, tenké vrstvy, fotovoltické články, optické vlastnosti, UV VIS spektroskopie, spektroskopická elipsometrie

KEYWORDS

Organic materials, anorganic materials, thin film layers, photovoltaic cells, optical properties, UV VIS spectroscopy, and spectroscopic ellipsometry

SCHMIEDOVÁ, V. *Studium optických a interferenčních jevů na tenkých vrstvách organických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 89 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Tímto bych chtěla poděkovat zejména mému vedoucímu prof. Oldřichu Zmeškalovi za jeho podporu, čas a především cenné rady při konzultacích mé dizertační práce, dále pak Dr. Petru Dzikovi za přípravu a pomoc při řešení TiO_2 vrstev, Ing. Janu Pospíšilovi ze přípravu tištěných tenkých vrstev a dobrou spolupráci, Dr. Patricii Heninrichové a Dr. Alexandru Kovalenkovi za odborné konzultace a rady.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TENKÉ VRSTVY	8
2.1	Příprava tenkých vrstev	8
2.2	Optické vlastnosti tenkých vrstev	10
2.3	Organické materiály	11
2.3.1	Organické polovodiče	11
2.3.2	Organické solární články	12
3	SPEKTROSKOPICKÁ ELIPSOMETRIE	14
3.1	Fyzikální parametry	18
3.1.1	Polarizace světla	18
3.1.2	Maxwellovy rovnice	20
3.1.3	Určení optických funkcí - index lomu	22
3.1.4	Jonesův vektor	24
3.1.5	Stokesovy matice	24
3.1.6	Muellerovy matice	27
3.2	Měření a vyhodnocení elipsometrických dat	27
3.2.1	Měření spekter	30
3.2.2	Stanovení parametrů vrstev	31
3.2.3	Metody regresní analýzy	32
3.2.4	Disperzní modely materiálů	33
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
4.1	Příprava vrstev	38
4.1.1	Materiálový tisk (<i>inkjet printing</i>)	38
4.1.2	Rotační nanášení (<i>spin-coating</i>)	39
4.1.3	Napařování	39
4.2	Charakterizace vlastností vrstev	40
4.2.1	Optická mikroskopie	40
4.2.2	Profilometrie	41
4.2.3	Ramanova spektroskopie	42
4.2.4	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM <i>scanning electron microscopy</i>)	42
4.2.5	Mikroskopie atomárních sil (AFM <i>atomic force microscopy</i>)	43
4.2.6	Rentgenová difrakční analýza (XRD <i>X-ray diffraction</i>)	44
4.2.7	UV-VIS spektroskopie	44
4.2.8	Elipsometrie	45
4.3	Studované materiály	46
4.3.1	Oxid titaničitý	46
4.3.2	Nové organické materiály	47
4.3.3	Grafen oxid	49
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	52
5.1	Oxid titaničitý	52
5.2	Nové organické materiály	60

5.3 Grafen oxid	67
6 ZÁVĚR.....	73
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	74
8 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	82
9 PUBLIKACE	85
10 PŘÍLOHY.....	86

1 ÚVOD

Technologie zabývající se tenkými vrstvami hraje stále větší roli v mnoha průmyslových odvětvích. Tyto dříve jen pasivní tenké vrstvy, měli ochranou a estetickou funkci, dnes získávají další pokročilou optickou (interferenční vrstvy, přebarvovací vrstvy, aj.) či elektrickou, optoelektrickou funkčnost (např. solární články, senzory, ledky). Důraz je kladen obzvlášť na kvalitu materiálu, jeho funkčnost, malé rozměry, dostupnost a zejména cenu. Výzkum se věnuje strukturám na bázi organických materiálů, které mají v dnešní době široké možnosti uplatnění. Jedná se zejména o mikroelektroniku, optiku, optoelektroniku, automobilový průmysl, aj. Zařízení vyrobená na bázi organických polovodičů spolu s faktem, že pracují efektivně v tenkých vrstvách, znamená možnost výroby lehkých, levných, ekologičtějších, snadno přenosných, moderních a v závěru tedy i snadno prodejných produktů.

Úspěšná optická charakterizace polymerů, s ohledem na optické chování tenkých vrstev, vyžaduje pečlivou přípravu vzorků s důrazem na detaily a experiment. Optické charakterizace jsou velmi citlivé na přítomnost nečistot a vyžadují pečlivou manipulaci se vzorky, což zajišťuje alespoň základní korekci spolehlivosti dat.

Z hlediska aplikací v optoelektronice je třeba znát optické vlastnosti vrstev, které jsou využívány v rámci konstrukce elektronických součástek. Důležité je tedy zahrnutí metod, které tyto charakterizace umožňují (optická mikroskopie, interferenční mikroskopie, profilometrie, UV-VIS spektroskopie a elipsometrie). Spektroskopická elipsometrie je důležitá především pro optickou charakterizaci vrstev a optimalizaci přípravy funkčních vzorků.

Mezi hlavní výhody metody patří její nedestruktivnost, vysoká citlivost, široká aplikační oblast a rychlá odezva. Z každého měření určíme dva nezávislé parametry a můžeme určit reálnou i imaginární část komplexní dielektrické funkce homogenního materiálu.

Navíc elipsometrická měření umožňují stanovit vlastnosti jako optickou anizotropii, drsnost povrchu, nehomogenitu vrstvy aj. Určitý rozsah vlnové délky elipsometru umožňuje stanovení depoziční rychlosti růstu vrstvy a její optické vlastnosti. Možností aplikace spektroskopické elipsometrie je celá řada, od studia fyzikálních vlastností pevných látek až po sledování a řízení růstu tenkých vrstev např. pomocí chemické depozice z plynné fáze. V této práci byla použita elipsometrie k charakterizaci organických materiálů ve formě tenkých vrstev.

Tato práce se zabývá rychle se rozvíjející oblastí výzkumu, studiem optických vlastností a vytvoření databáze optických funkcí řady nově vznikajících materiálů.

2 TENKÉ VRSTVY

Stále se rozvíjející vývoj techniky klade požadavky na vlastnosti materiálů. Významnou část reprezentují tenké vrstvy, mající řadu výhodných vlastností, které lze popsat pomocí spektroskopických analýz s využitím elipsometrie. Tenké vrstvy [1] se používají k povrchovým úpravám různých materiálů. Jedná se o materiál o tloušťce v rozmezí nanometrů až několik mikrometrů ($10^{-10} - 10^{-5}$ m), který je vytvořen na základním materiálu tj. substrátu. Výhodou tenkých vrstev jsou především jejich elektrické vlastnosti (např. vrstvý odpor, teplotní součinitel odporu), jsou vhodné pro realizaci elektronických komponent a obvodů (např. kovová vrstva se v tenké vrstvě chová jako odpor) a mají také unikátní vlastnosti. Uplatnění nacházejí zejména v elektronickém průmyslu (např. u plochých zobrazovacích prvků), strojírenství, energetice (např. transparentní elektrody k solárním článkům) a optice (např. antireflexní pokrytí čoček). Příprava tenkých vrstev je úspěšně využívána i u úpravy skla, či průhledných fólií. Příkladem je odstranění nežádoucích elektrostatických nábojů z nevodivých povrchů. Používají se také jako transparentní elektrody k solárním článkům [2].

2.1 PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV

Samotné tenké vrstvy mají na rozdíl od objemových materiálů rozdílné vlastnosti a to nejen z důvodů svojí tloušťky, ale i následkem depozičních procesů. Deponované tenké vrstvy je třeba chápat jako systém, neboť vrstva pro svojí tloušťku dosahuje společně se substrátem specifických vlastností a chování.

Při přípravě tenkých vrstev hrají důležitou roli adheze, vnitřní pnutí a tvrdost [3].

Adheze – Přílnavost je dána interakcí mezi těsně přiléhajícími povrchy sousedících těles, tj. vrstvy a substrátu. Adheze je stav, při kterém jsou dva povrchy drženy dohromady valenčními silami, mechanickým ukotvením, elektrostatickými interakcemi a jinými, méně významnými interakcemi. Pro vytvoření kvalitního adhezního spojení fází je nezbytně nutné vytvořit specifické podmínky umožňující spojení pomocí kovalentních vazeb, které jsou určujícím prvkem pevnosti tohoto spojení. Adheze má vliv na trvanlivost a stabilitu vrstev.

Vnitřní pnutí – Vrstva bývá často deponována za vyšší teploty nanášeného materiálu, a tím dochází k rozdílnému koeficientu teplotní roztažnosti vrstvy a substrátu. Tepelné pnutí souvisí především s chlazením materiálů při výrobním procesu.

Tvrdost – Je významnou vlastností vrstev pro průmyslové aplikace. Tenké vrstvy o vysoké tvrdosti se používají jako povrchové úpravy např. u řezných nástrojů (zvyšují odolnost proti abrazi).

Tyto vlastnosti lze uplatnit např. při aplikaci ve fotovoltice (výroba solárních panelů), nebo při výrobě elektroluminiscenčních diod (např. LED, OLED diody).

Existuje mnoho způsobů přípravy tenkých vrstev [4], [5], které se v zásadě dají rozdělit do tří kategorií: nanášení z roztoků, kde je nevýhodou nutnost rozpustnosti nanášeného materiálu v rozpouštědle, CVD procesy, kdy jsou tenké vrstvy deponovány v širokém rozsahu teplot chemickou cestou a PVD procesy, které jsou založeny na odpařování, nebo naprašování materiálu na substrát. Vakuové depoziční techniky jsou využívány zejména pro nerozpustné materiály.

Chemická depozice z plynné fáze - CVD (Chemical Vapor Deposition)

Jedná se o chemické reakce sloučenin, ze kterých má být materiál vrstvy připraven, s případnými pomocnými plyny. Výsledný produkt je deponován na vhodný substrát ve formě stabilní pevné fáze v rámci atomárního procesu. Důvodem pro široké využití CVD metod [3] je schopnost produkovat širokou škálu vrstev kovů, polovodičů, anorganických a rovněž organických materiálů v krystalické nebo amorfnní formě. Takto nadeponované vrstvy mají vysokou stabilitu, adhezi a rovnoměrnou tloušťku. Nevýhodou této techniky může být vysoká energetická náročnost (např. dlouhý pracovní cyklus 8 - 10 hodin), omezení vysokou teplotou (950 °C - 1050 °C) a ekologická závadnost prekurzorů. Dalšími variantami chemických metod pro přípravu tenkých vrstev je také *LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition)* probíhající při sníženém tlaku, *LECVD (Laser Excited CVD)* s využitím laseru a *PECVD (Plasma-enhanced CVD)*, plazmochemická depozice probíhající v plynné fázi.

Fyzikální depozice nanášení tenkých vrstev - PVD (Physical Vapor Deposition)

Technologický postup nanášení tenkých vrstev spočívá v přenosu materiálu odpařovaného z vypařovačla nebo rozprašovaného z terčíku. Jedná se o fyzikální proces kondenzace par pevného materiálu na povrchu substrátu. PVD technologie [3] se zpravidla dělí podle způsobu transformace pevné či kapalně fáze do plynné. *Napařování (Evaporation)* je charakteristické přenosem atomů nebo molekul od zdroje k substrátu při tlaku větším než 10^{-3} Pa. Rozlišujeme *vakuumové, plošné a reaktivní napařování*. *EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition)* je metodou, kdy je odpařovaný materiál zapojen jako anoda, a dochází k bombardování elektronovým paprskem ve vysokém vakuu. Další metodou je *nappařování (Sputtering)*, kdy je rozprašovaný materiál umístěn na katodě v systému s doutnavým výbojem a za přítomnosti inertního plynu. Rozprašovaný materiál je nanášen na podložky umístěné na anodě. Rozlišujeme *katodové nappařování, reaktivní nappařování, samonappařování* a zdokonalenou techniku *magnetronové nappařování*, kdy je před terčem vytvořeno magnetické pole. *PLD (Pulsed Laser Deposition)* je metoda charakteristická vystavením terčového materiálu vysoce energetickému pulznímu laseru využívaného pro ablaci materiálu do hloubky. Dochází k oddělení jednotlivých komponent vlivem odlišné těkavosti.

Nanášení z roztoků

Jednou z nejvíce využívaných metod přípravy tenkých vrstev z roztoků [6], [7] je metoda *rotačního lití (spin-coating)*. Je to levná a rychlá metoda využívající odstředivé síly k vytvoření filmu. Další depozicí je *vytahování z roztoku (dip-coating)* sloužící k přípravě tenkých vrstev založené na principu ponoření potahovaného substrátu do roztoku prekurzoru a následného vyjmutí při konstantní rychlosti. Tloušťka filmu je dána viskozitou, koncentrací kapaliny a rychlostí vytahování. Důležitou technikou nanášení je *materiálový tisk*. Požadavkem je nanášení definovaného množství materiálu specifickou rychlostí. Chceme-li nanášet roztoky a suspenze, pak je tisková technika volena v závislosti na viskozitě nanášeného materiálu. Pro vysoce viskózní kapaliny (pasty) se uplatňuje *sítotisk*, pro méně viskózní kapaliny *flexotisk* nebo *piezoelektrický tisk (inkoustový tisk)*. Tato technika těží z výhody snadného škálování, tedy možnosti změny rozměrů z laboratorního zařízení přes poloprovozní k velkokapacitním zařízením.

2.2 OPTICKÉ VLASTNOSTI TENKÝCH VRSTEV

Stále se rozvíjí snaha o co nejlepší charakterizaci vlastností tenkých vrstev. Optické vlastnosti tenkých vrstev značně souvisí s jejich tloušťkou řádově nm až μm , při kterých dochází k takzvanému jevu interference (důkaz vlnových vlastností světla, kdy dochází ke skládání vln) a polarizaci světla při odrazu (fyzikální princip polarizace světla bude podrobněji popsán v kapitole 3.1.1). Toho všeho využívá elipsometrie k měření komplexního indexu lomu. Další zásadní roli hraje drsnost povrchu, poréznost vrstvy, tloušťka aj., což ovlivňuje optické vlastnosti tenké vrstvy. Pozornost je věnována zejména jejich drsnosti, kdy je z optického hlediska snaha dosáhnout dokonale hladkého povrchu. Vlastnosti povrchu tenkých vrstev lze určit optickými metodami založenými na změně polarizačního stavu světla po odrazu od tenké vrstvy na substrátu či na odrazivosti nebo pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Z aplikačního hlediska hrají významnou roli geometrické vlastnosti připravených tenkých vrstev a to např. jejich tloušťka a nehomogenita povrchu [8]. Geometrické vlastnosti lze studovat např. pomocí optických metod (např. optická a interferenční mikroskopie) [9]. V kombinaci se zařízením obsahující CCD prvek můžeme zaznamenat obraz povrchů tenkých vrstev a poté studovat jeho vlastnosti pomocí metod obrazové analýzy [10]. Rozlišení pozorované částice od jejího okolí je obvykle umožněno tzv. amplitudovou modulací, to znamená, že pozorovaná částice má jinou absorpci světla než její okolí. Preparáty, které se neliší absorpcí, mají však, vzhledem k okolnímu prostředí, odlišný index lomu, popř. odlišnou tloušťku. Z geometrických a optických vlastností jsou sledovány zejména tyto:

Homogenita povrchu – Homogenita povrchu je způsobena strukturou materiálu (krystalická, mikrokrytalická, amorfni) a charakterizuje jeho drsnost, vady či nečistoty na povrchu. Homogenitu lze sledovat optickým mikroskopem. Určujeme optickou informaci jako jas, barvu, odstín, sytost nebo rozptyl. Ke studiu homogenity povrchů lze využít např. následující metody: optická mikroskopie, interferenční mikroskopie, mikroskopie atomárních sil (AFM), konfokální mikroskopie – 3D, profilometrie (optická, mechanická), skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a transmisní elektronová mikroskopie (TEM).

Tloušťka vrstev – Závisí především na homogenitě, struktuře povrchu a chemických vlastnostech materiálu. Tloušťkový profil vrstev můžeme sledovat interferenčním mikroskopem a především mechanickým profilometrem [11]. Tloušťka tenkých vrstev souvisí s jejich mechanickou, elektrickou a optickou stabilitou. Tloušťka konečných tenkých vrstev závisí na vlastnostech nanášeného roztoku (viskozita, povrchové napětí, množství pevných částic) a na parametrech rotačního procesu (zrychlení, konečná rychlost otáčení, rychlost odpařování atd.). Ke studiu tloušťky vrstev lze využít následující metody: optická a mechanická profilometrie a interferenční mikroskopie. Nepřímou metodou je např. elektrostrikce, kdy se jedná o využití piezoelektrického jevu způsobeného změnou hmotnosti krystalu při depozici tenkých vrstev PVD technikami. Komplexní metoda je elipsometrie, protože umožňuje současně stanovit více parametrů (tloušťka, komplexní index lomu, nehomogenitu optických vlastností, vlastnosti vícevrstevých struktur) avšak vyžaduje, aby materiál byl již popsán vhodným modelem v knihovně materiálu daného softwaru.

Index lomu – Index lomu je veličina charakterizující optické vlastnosti látky, jež bude více popsána v kapitole 3.1.3. Je závislá na vlnové délce (nebo frekvenci) světla. Tato závislost se projevuje při lomu světla, kdy se různé barevné složky světla lámou pod odlišným úhlem. Reálná

část indexu lomu se obvykle s rostoucí vlnovou délkou zmenšuje. Závisí také na druhu materiálu, struktuře a složení vrstvy. Pro průchod světelného vlnění z jednoho prostředí do druhého platí zákon lomu – Snellův zákon (32). Index lomu lze měřit pomocí spektroskopické elipsometrie, nebo interferenčního mikroskopu. Ke studiu indexu lomu vrstev je možné využít následující metody: Abbého refraktometr (reálný a komplexní index lomu), interferometrie (závislost na vlnové délce - IR, UV, VIS), elipsometrie.

2.3 ORGANICKÉ MATERIÁLY

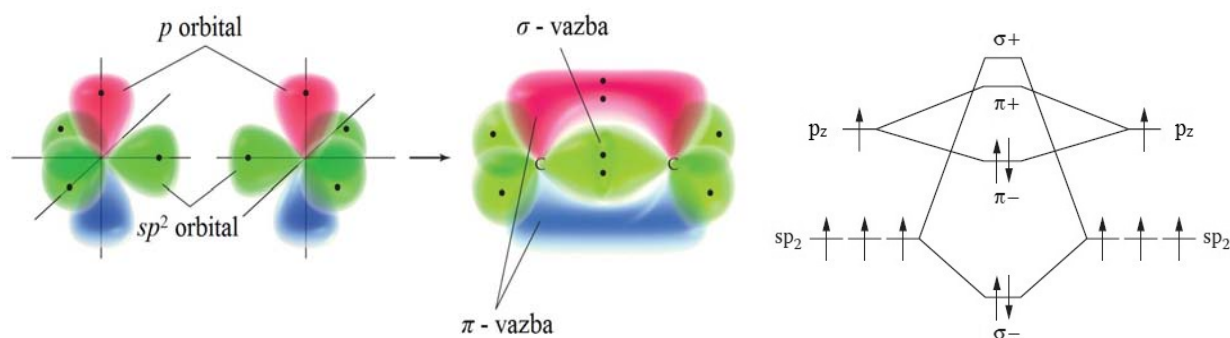
Vedle klasických polovodičů jako je např. křemík nebo germanium existuje skupina organických materiálů [2], které taktéž vykazují polovodičové vlastnosti, které v elektronickém průmyslu nacházejí stále větší uplatnění. Materiály s konjugovaným systémem vazeb vykazují, díky střídání jednoduchých a dvojných vazeb, elektrickou vodivost. Důsledkem delokalizace náboje, kdy dochází k rozložení π elektronů podél uhlíkové kostry, se usnadňuje pohyb π elektronů po konjugované části molekuly a ta se tak stává potenciálním zdrojem volných nosičů náboje [12]. Organické materiály, jejichž základní skelet je tvořen uhlíkem, můžeme rozdělit na dvě skupiny. Jednak na materiály o nízké molekulární hmotnosti a také na polymery.

Hlavní výhodou organických materiálů je možnost měnit jejich vlastnosti prostřednictvím chemických modifikací a připravovat nové molekuly nebo specifické polymerní struktury. Boční skupiny nebo úpravy řetězce mohou měnit konzistenci, rozpustnost a další různé parametry materiálů.

Zařízení vyrobená na bázi organických polovodičů mohou být flexibilní (díky své rozpustnosti mohou být tisknuty resp. nastříkány i na pružný plastický substrát za nízkých teplot), a to spolu s faktem, že pracují efektivně v tenkých vrstvách (několik stovek nanometrů), znamená možnost výroby lehkých, levných, ekologičtějších, snadno přenosných, moderních a v závěru tedy i snadno prodejných produktů. Ačkoliv materiály jsou obecně levné, zvýšení účinnosti fotoelektrické přeměny energie a životnosti je technicky obtížnější. Postupem času se ale tyto parametry neustále rapidně zlepšují [13]. Články založené pouze na jednom druhu polymeru však čelí problémům jako je pomalý transport náboje a nízká fotogenerace světla. Tyto problémy lze zmírnit dopováním polymerů pomocí materiálů s vysokou elektronovou afinitou podporující elektronový transport. Vhodným materiálem je fullerenem [14] dopovaný polymer. V takovém fotovoltaiickém článku je při fotoexcitaci donoru (polymeru) převeden elektron na akceptor (fulleren), tímto způsobem je zvýšena účinnost separace náboje a účinnost fotoelektrické konverze. Z tohoto důvodu je věnována pozornost výzkumu nových organických materiálů typu MDMO-PPV, PCDTBT, PCBTDP, PC₆₀BM, PC₇₀BM a jejich směsí [15], [16], (více v kapitole 4.3.2).

2.3.1 Organické polovodiče

Jak již dříve bylo zmíněno pro polovodivé vlastnosti organických materiálů je podstatný konjugovaný π -elektronový systém. Ten je tvořen p_z orbitalem hybridizovaných sp^2 atomů uhlíků v molekule, kdy jsou hybridizovány dva orbitaly $2p$ a orbital $2s$ – vznikají tři orbitaly sp^2 , které leží v jedné rovině a směřují do vrcholů rovnoramenného trojúhelníku a jeden orbital p , který leží kolmo k rovině definované osami třech hybridizovaných orbitalů viz Obr. 1.



Obr. 1: Schématické znázornění vazeb uhlíkových atomů ethenu C_2H_2 v sp^2 hybridizaci [17], [18].

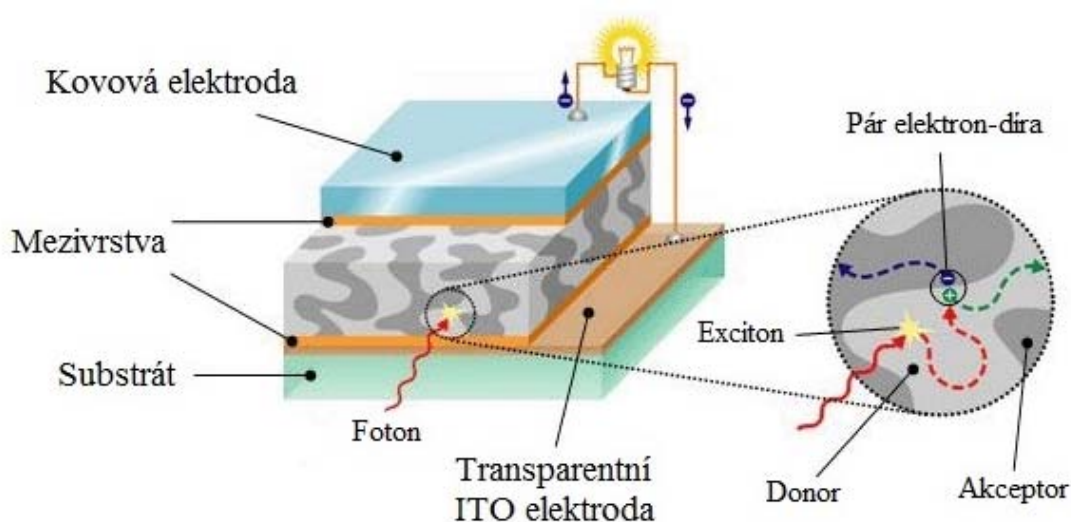
Překryvem dvou sp^2 orbitalů vznikne silná vazba σ , kde největší hustota pravděpodobnosti výskytu elektronu je na spojnici jader. Překrytím orbitalu p vznikne slabší vazba π . U této vazby je největší hustota pravděpodobnosti výskytu elektronu mimo spojnici jader, která vzniká bočním překryvem.

Dvojná vazba mezi atomy uhlíku jsou tedy tvořeny σ vazbou překryvem sp^2 hybridizovaných orbitalů a π vazbami překryvem dvou rovnoběžných nehybridizovaných p - orbitalů.

Elektrony mají vyšší pohyblivost a mohou se stát potenciálními volnými nosiči náboje. Z tohoto důvodu disponují polovodiče úzkým zakázaným pásem (1,5 eV – 3 eV). To má za následek absorpci světla či naopak emisi světla ve viditelném rozsahu spektra.

2.3.2 Organické solární články

Jednou z mnoha aplikací organických polovodičů jsou solární články. Základní strukturu je možno vidět na obr. Obr. 2, skládá se ze substrátu, na kterém je transparentní elektroda (tvořena většinou ITO vrstvou), jedna či více vrstev obsahující organické polovodiče nebo jejich směsi a z kovové elektrody (může být např. Al, Au, Ag). Na rozhraní elektrody a aktivní vrstvy bývají používány mezivrstvy (jedná se např. o PEDOT:PSS, TiO_2 , grafen oxid, ZnO, aj.) umožňující snazší transport náboje [19].



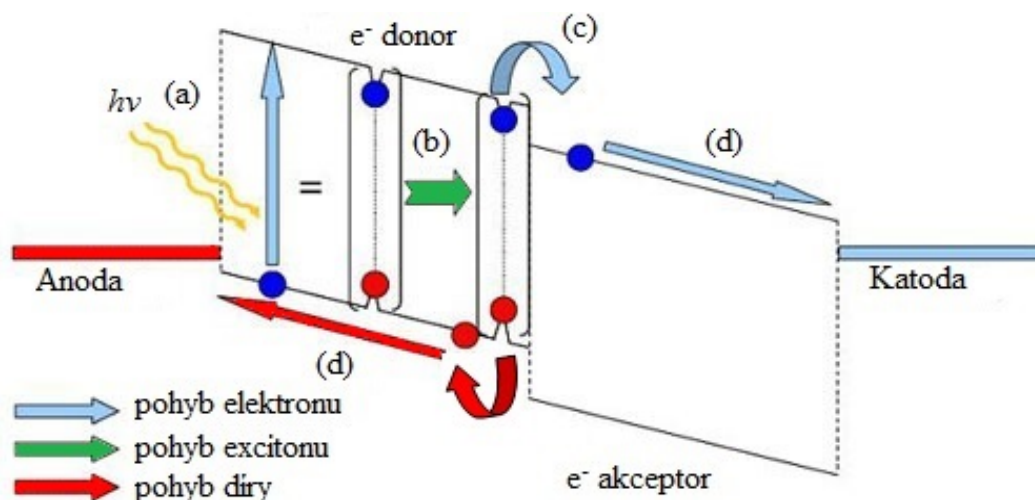
Obr. 2: Ukázka obecné struktury solárního článku

Aktivní vrstva je složena ze dvou polovodičů: typu *p* (donor elektronů) a typu *n* (akceptor elektronů), které jsou v přímém kontaktu. Zde dochází k fotovoltaickému jevu, který probíhá v několika krocích.

- *Absorpce světla* – je prvním procesem popsaným na Obr. 3, jejímž výsledkem je vznik excitonu (= vázaný pár elektron-díra), který je schopen prostupu vrstvou. Účinnost absorpce závisí na absorpčním spektru zvoleného organického materiálu, stejně tak na jeho tloušťce a na samotné struktuře článku a to buď klasické, nebo invertované
- *Difúze excitonů* – účinnost tohoto procesu závisí především na morfologii donor-akceptor přechodu (D-A přechod) a na délce difúze. Organické polovodiče jsou charakteristické velkým absorpčním koeficientem a malou pohyblivostí, což klade nároky na tloušťky vrstev. Optimální tloušťka celé vrstvy by měla být menší než je vlnová délka dopadajícího světla.
- *Separace náboje* – K separaci páru elektron-díra na volné nosiče náboje dochází v okolí heteropřechodu, což je rozhraní polovodivých materiálů s různými šířkami zakázaného pásu. Exciton, který dosáhne D-A přechodu, se rozdělí na dva tzv. zdvojené páry a to elektron a díru.
- *Transport náboje k elektrodám* – zde se pak uplatňují ty pomocné transportní vrstvy mezi aktivní vrstvou a elektrodou co usnadňují překonání nosičům náboje energetickou bariéru mezi aktivní vrstvou a elektrodami. Elektrony jsou shromažďovány na katodě (např. hliník), přičemž díry jsou shromažďovány na anodě (např. ITO vrstva). Tento proces umožňuje volný pohyb elektronů přes elektrický kontakt polovodiče, odkud je, za pomoci malého napětí, odváděn jako elektrický proud.

Účinnost solárního článku je výsledkem účinnosti každého z výše popsaných kroků.

Princip fotovoltaické přeměny energie v jednotlivých krocích je znázorněn na energetickém schématu na Obr. 3.

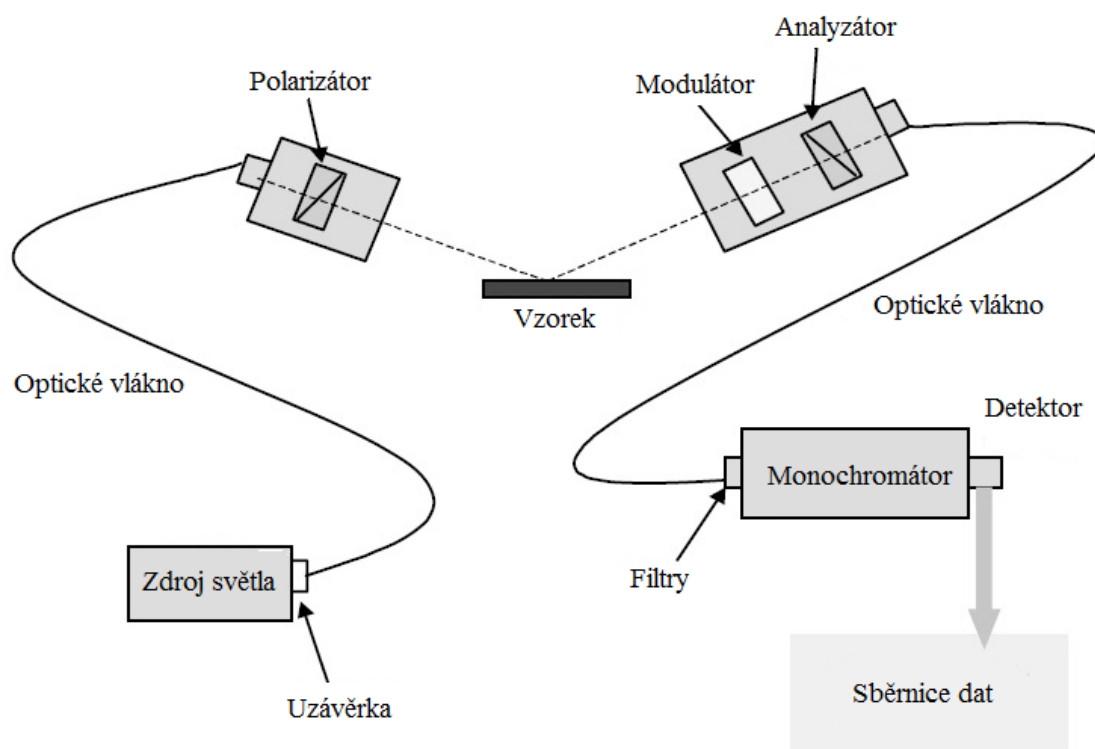


Obr. 3: Principiální energetický diagram fotovoltaické přeměny energie. (a) Absorpce fotonu a následný vznik excitonu; (b) Difúze excitonu k přechodu donor-akceptor; (c) Přenos náboje (elektron na akceptor, díra na donor); (d) Sběr a odvádění náboje elektrodami.

3 SPEKTROSKOPICKÁ ELIPSOMETRIE

SE [20], [21] umožňuje stanovení optických konstant (n a k) v širokém spektrálním rozmezí od blízké infračervené oblasti do oblasti ultrafialové. Tato optická technika je vhodná zejména pro charakterizaci polovodičů a tenkovrstvých filmů. Výhodou elipsometrie je rychlost a nedestruktivní charakter měření, které umožňují sledování růstu filmu v reálném čase a tím vzniká široká oblast použití jako je mikroelektronika, optoelektronika, fotovoltaika, chemie, metalurgie apod. Nicméně elipsometrie vykazuje dvě obecná omezení: 1. drsnost povrchu tenké vrstvy a 2. měření musí být provedeno při šikmém dopadu světla.

Elipsometrie je jedním z nejcitlivějších a nejpřesnějších nástrojů pro měření tloušťek tenkých filmu a jejich optických vlastností. Avšak nemůžeme určit strukturu vzorku bez vstupních informací daného materiálu. Při vyhodnocení spekter je třeba zadat některé limity týkající se použitelnosti minimální a maximální tloušťky. Výhoda měření spočívá ve schopnosti současného stanovení více parametrů [21]. Jednotlivé prvky elipsometru jsou znázorněny na Obr. 4 a dále popsány.



Obr. 4: Schematické uspořádání polarizačního elipsometru [20]

Světelný zdroj

Světelný zdroj emituje polarizované nebo nepolarizované světlo. Jedná se o specifický druh lampy (v našem případě se jedná o xenonovou lampu s výkonem 150 W, která emituje světlo v širokém rozsahu vlnových délek a umožňuje tak spektroskopická měření v rozsahu 0.6 eV – 6.5 eV, resp. 190 nm – 2.1 μ m, přístroje UVISEL 2, firmy HORIBA Jobin Yvon). Laser vyzařuje velmi intenzivní světlo dobře kolimované pro velmi malé velikosti spotu na vzorku. Jeho nevýhodou je

emise světla pouze jedné vlnové délky. Protože má světlo ze zdroje mírně polarizované složky (není zcela nepolarizované), je třeba ho upravit pomocí depolarizátoru.

Polarizátor (analyzátor)

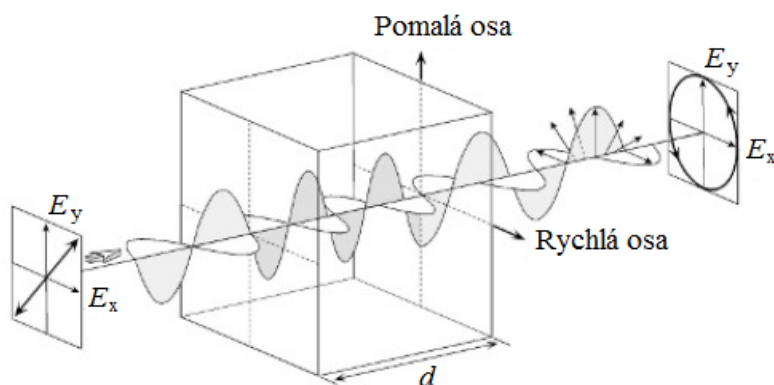
Převádí světlo ze zdroje na lineárně polarizované. Polarizátor je obecně umístěn za světelným zdrojem a je využit pro extrakci lineárně polarizovaného světla ze světla nepolarizovaného. Na druhé straně je v přední části před detektorem umístěn *analyzátor*, který měří intenzitu prošlého světla. Jedná se o stejné optické prvky s odlišnou funkcí. Obecně platí, že tyto dva optické prvky se skládají z optických (polarizačních) hranolů vyrobených z CaCO_3 neboli kalcitu, kdy při průchodu světelného paprsku dochází k dvojlomu. Polarizátory využívají toho, že při šikmém dopadu se řádný a mimořádný paprsek lomí pod rozdílnými úhly.

Kompenzátor

Označovaný také jako lineární retardér, funguje na principu fázového posunu polarizovaného světla ve směru pomalé osy (natočená ve směru osy y) krystalu, proti té které je polarizované ve směru rychlé osy (ve směru osy x). Kompenzátor (Obr. 5) je obecně umístěn za polarizátorem nebo před analyzátozem a nejčastěji převádí lineární polarizaci na kruhovou a naopak. Využívá optické anizotropie díky využití indexu lomu. Jde nejčastěji o destičku z dvojlomného krystalu, která má takovou tloušťku, aby způsobila fázový posuv odpovídající čtvrtině vlnové délky světla. Kompenzátor generuje fázový rozdíl mezi elektrickým polem vektoru E_x a E_y , pokud vycházíme z rovnic (23) a (29) a upravíme je tak fázový rozdíl δ je dán vztahem

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} |n_1 - n_0| d, \quad (1)$$

kde d označuje tloušťku kompenzátoru. Ve spektroskopické elipsometrii se nejčastěji používají kompenzátory vyrobené z MgF_2 , které umožňují měření do vyšších energií fotonu.



Obr. 5: Změna stavu polarizace pomocí kompenzátoru [21]

Vzorek

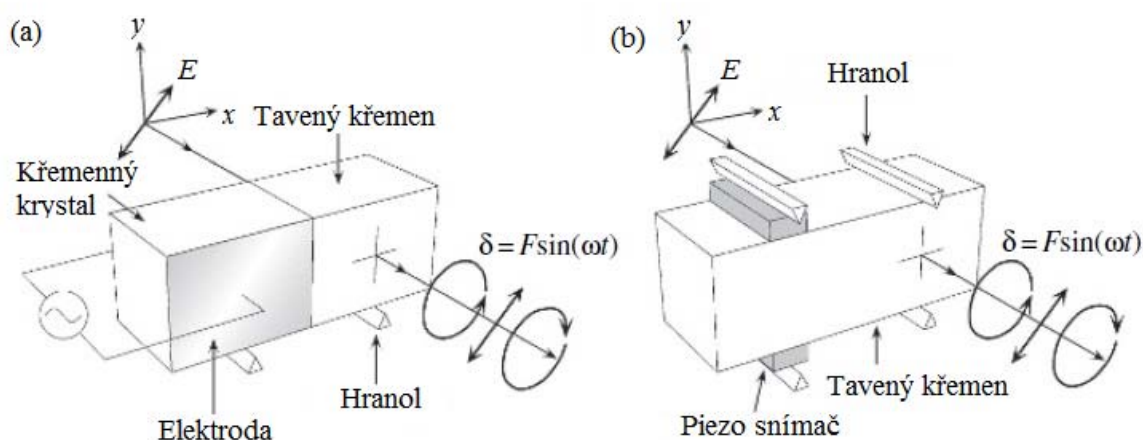
Na ploše, kterou část světelné vlny prochází a část se od ní odráží v důsledku Fresnelových vztahů (4), (5), nastává změna poměru amplitud Ψ a fázového posunu Δ elektromagnetického záření.

Modulátor

Ve fotoelastickém modulátoru (*PEM photoelastic modulator*) se fázový posuv δ průběžně mění v závislosti na čase a je vyjádřen pomocí vztahu

$$\delta(t) = F \sin(\omega t). \quad (2)$$

Je dán periodicky kmitající funkcí s frekvencí $f = \omega/2\pi$, která mění fázový rozdíl mezi složkou x a y vlny, F znázorňuje fázi amplitudy která je úměrná V/λ , kde V představuje napětí na piezoelektrickém snímači a λ je vlnová délka dopadajícího světla. Modulační frekvence PEMu je 50 kHz. K tomu, aby se pro různé vlnové délky udrželo konstantní δ , musí být nastaveno vhodné napětí na piezoelektrickém snímači. Modulátory jsou mimořádně citlivé na změny teploty. Modulátor znázorněný na Obr. 6 (a) má implementovanou elektrodu. Modulátor na Obr. 6 (b) se používá jako piezoelektrický snímač [22].



Obr. 6: Struktura fotoelastického modulátoru. (a) 45° orientace světla při vstupu fotoelastického modulátoru s elektrodou, (b) varianta s piezoelektrickými snímači [21]

Monochromátor

Separuje světlo jednotlivých vlnových délek před vstupem do detektoru.

Detektor

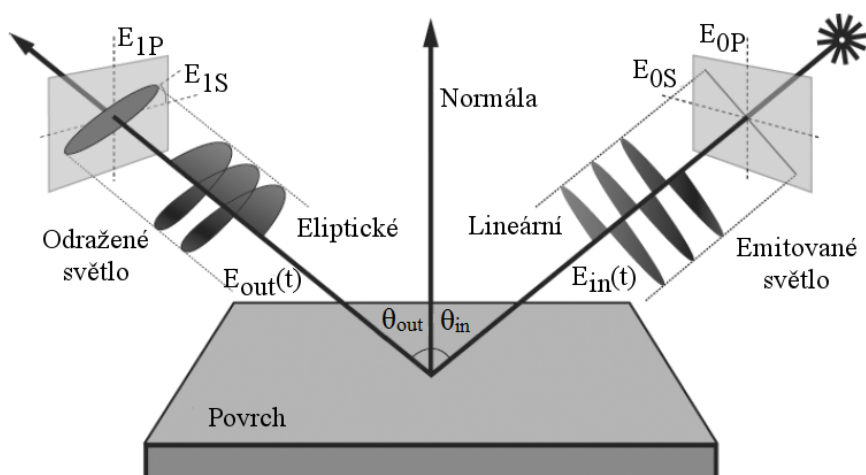
Detektor může být libovolné zařízení schopné měřit intenzitu světelné vlny vycházející z analyzátoru.

Optická vlákna

Optická vlákna se používají jako optická propojení světelného zdroje a polarizátoru a propojení analyzátoru s monochromátorem. Dělíme je na dva typy, optická vlákna pro vedení signálu ve viditelné a ultrafialové oblasti VIS/UV v rozsahu 190 – 880 nm a vlákna pro vedení signálu ve viditelné a blízké infračervené oblasti VIS/NIR v rozsahu 260 – 2100 nm.

Elektromagnetické záření je vyzařováno pomocí světelného zdroje a je lineárně polarizováno pomocí polarizátoru. Poté projde kompenzátozem a dopadá na vzorek. Po odrazu záření projde kompenzátozem a přes druhý polarizátor – analyzátor, a dopadá do detektoru. Měří se polarizační

stav odraženého světla neboli úhel θ . Jedná se o zrcadlovou optickou metodu (úhel dopadu se rovná úhlu odrazu). Směr šíření světla je znázorněn na Obr. 7.



Obr. 7: Schéma dopadu a odrazu světla na povrchu [20]

Spektroskopická měření [20] zaznamenávají parametry Ψ a Δ v závislosti na vlnové délce. Elipsometrie studuje změny polarizace světla a určuje z nich fyzikální vlastnosti vzorku.

Tato technika je založena na měření změny polarizace mezi dopadajícím a odraženým světlem od vzorku. Měří dvě hodnoty tzv. elipsometrické úhly, které jsou představovány poměrem amplitudy Ψ a rozdílu fáze světelných vln Δ mezi p - a s -polarizovaným světlem. Elipsometrické úhly jsou charakterizovány základní rovnicí spektroskopické elipsometrie

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (3)$$

kde ρ je komplexní odrazivost, daná poměrem Fresnelových koeficientů vypočítaných podle vzorců pro reflexní koeficient r_x a transmisní koeficient t_x

$$r_p = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1}, \quad r_s = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1}, \quad (4)$$

$$t_p = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1}, \quad t_s = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1}, \quad (5)$$

kde r_p , t_p je světlo rovnoběžné vůči rovině dopadu a r_s , t_s je světlo v kolmém směru vůči rovině dopadu pro p - a s -polarizované světlo, θ_0 je úhel dopadu světelného paprsku na rozhraní, θ_1 označuje úhel lomu, n_0 je index lomu okolního prostředí a n_1 je index lomu měřeného materiálu.

3.1 FYZIKÁLNÍ PARAMETRY

3.1.1 Polarizace světla

Světlo [23] patří mezi elektromagnetické vlnění, které můžeme popsat vektorem elektrické intenzity \mathbf{E} , a vektorem magnetické indukce \mathbf{B} . Pro homogenní izotropní materiály jsou oba vektory navzájem kolmé a jsou současně kolmé na vlnový vektor \mathbf{K}

$$\mathbf{B} = \frac{\mathbf{K} \times \mathbf{E}}{\omega}. \quad (6)$$

Transport energie prostřednictvím elektromagnetického pole se pak popisuje pomocí Poyntingova vektoru, který je definován jako vektorový součin intenzit elektrického a magnetického pole

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}, \quad (7)$$

a jednotkou je W/m^2 .

Intenzita elektrického pole \mathbf{E} , vykazuje dva stupně volnosti – může se „volně“ měnit ve dvojrozměrném souřadnicovém systému. \mathbf{E} je lineární kombinací x - a y - složky v případě, že se vlna šíří ve směru osy z a je popsána soustavou rovnic

$$\mathbf{E}(z, t) = E_x \hat{\mathbf{x}} + E_y \hat{\mathbf{y}}, \quad (8)$$

$$E_x(z, t) = A_x \cos(\omega t - kz + \theta_x), \quad (9)$$

$$E_y(z, t) = A_y \cos(\omega t - kz + \theta_y). \quad (10)$$

Lidské oko nedokáže rozlišit nepolarizované světlo od polarizovaného. Abychom určili orientaci polarizovaného světla, musíme využít analyzátor, který propouští světlo jen v určitém směru.

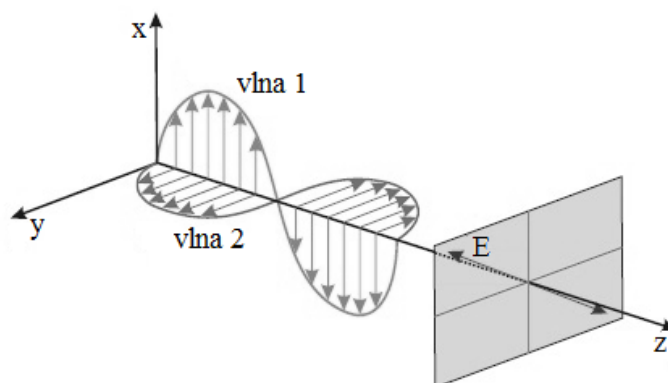
Lineární polarizace

Obě složky x -, y - mají stejnou amplitudu a fázový rozdíl, tedy jsou v konstantním poměru (9), (10), takže směr vektoru elektrického pole bude v rovině kolmé na směr šíření konstantní (neměnný), a je popsán rovnicí

$$E_y = \pm \frac{A_x}{A_y} E_x, \quad (11)$$

kde $\theta = \theta_x - \theta_y = \pm M\pi$, $M = \{0, 1, 2, \dots\}$.

Na Obr. 8 je názorně vyobrazena vlna lineárně polarizovaného světla kmitající v jedné přímce se znázorněným vektorem elektrického pole.



Obr. 8: Lineárně polarizované světlo [20]

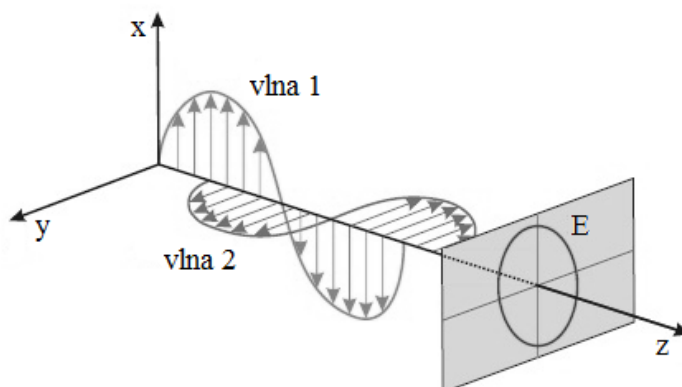
Kruhová polarizace

Obě složky x -, y - mají stejnou amplitudu a jejich fázový rozdíl je přesně $\pi/2$ radiánů. V momentu, kdy je daná složka nulová, druhá nabývá minima či maxima. Existují dvě možnosti – složka x' může být o $\pi/2$ před či za složkou y' (pravotočivá nebo levotočivá kruhová polarizace). Elektrický vektor daný těmito složkami v rovině kolmé ve směru šíření se bude měnit po kružnici dle rovnice

$$E_x^2 + E_y^2 = A^2, \quad (12)$$

jak vyplývá z rovnic (9), (10), kde $\theta = \theta_x - \theta_y = \frac{\pi}{2} \pm M\pi$, $M = \{0, 1, 2, \dots\}$.

Kruhovou polarizaci znázorňuje Obr. 9, kdy velikost vektorů elektrického pole je konstantní, ale směr kmitání se mění.



Obr. 9: Kruhově polarizované světlo [20]

Eliptická polarizace

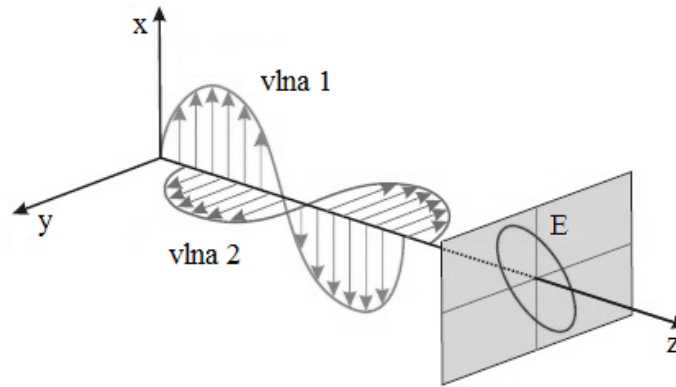
K eliptické polarizaci dochází, pokud obě složky x' , y' nejsou ve fázi, ani nemají stejný fázový rozdíl $\pi/2$ nebo stejnou amplitudu. Výsledný vektor vykresluje elipsu. Vychází z kruhové polarizace a je popsán rovnicí

$$\frac{E_y^2}{A_y^2} + \frac{E_x^2}{A_x^2} - 2 \frac{E_x E_y}{A_x A_y} \cos \theta + \cos^2 \theta = 1, \quad (13)$$

jestliže je $\theta = \theta_x - \theta_y = \pm M\pi$, $M = \{0, 1, 2, \dots\}$, pak $E_y = (-1)^M \frac{A_y}{A_x} E_x$, což odpovídá definici

lineárně polarizovaného světla a také kde $\theta = \theta_x - \theta_y = \frac{\pi}{2} \pm M\pi$, pak $\frac{E_x^2}{A_x^2} + \frac{E_y^2}{A_y^2} = 1$, které

odpovídá kruhové polarizaci světla. Oba případy dávají vznik elipticky polarizovanému světlu. Na Obr. 10 je eliptická polarizace světla, kdy vektor elektrického pole mění svojí velikost i směr.



Obr. 10: Elipticky polarizované světlo [20]

3.1.2 Maxwellovy rovnice

Světlo může být popsáno pomocí Maxwellových rovnic [20] jako elektromagnetické pole ve formě vln v prostoru a čase. Čtyři parciální diferenciální rovnice popisující souvislost mezi elektrickým a magnetickým polem. Pro intenzitu elektrického pole \mathbf{E} a elektrickou indukci \mathbf{D} platí Gaussův zákon elektrostatiky a Faradayův zákon elektromagnetické indukce

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_e, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}. \quad (14)$$

Pro magnetickou indukci \mathbf{B} a intenzitu magnetického pole \mathbf{H} platí zákon spojitosti indukčního toku a Ampérův zákon celkového proudu

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{H} = \left(\mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right), \quad (15)$$

kde $\nabla = \mathbf{i} \partial/\partial x + \mathbf{j} \partial/\partial y + \mathbf{k} \partial/\partial z$ je Hamiltonův operátor, \mathbf{J} je hustota vodivého proudu a $\mathbf{J}_M = \partial \mathbf{D}/\partial t$ je hustota Maxwellova posuvného proudu, ρ_e je objemová hustota volných elektrických nábojů. Maxwellovy rovnice doplňujeme materiálovými vztahy

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad \mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0}, \quad (16)$$

kde ε_0 je permitivita vakua a μ_0 magnetická permeabilita vakua.

Ve vakuu, kde nejsou přítomny volné elektrické náboje a tedy neprochází elektrický proud, nabývají Maxwellovy rovnice (14), (15) tvar

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (17)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (18)$$

Pokud chceme dokázat, že Maxwellovy rovnice souvisí s vlnovou funkcí, je třeba upravit obě strany rovnice (18) pomocí matematického operátoru *rot*

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = \nabla \times \left(\mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right), \quad (19)$$

$$\nabla \cdot (\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla \cdot \nabla \mathbf{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \mathbf{E}). \quad (20)$$

Dosazením za rovnice (19), (20) odvodíme vlnovou rovnici pro magnetické pole \mathbf{B}

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0, \quad (21)$$

kde $\Delta = \nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$ je Laplaceův operátor, c je rychlost světla, spočítaná pomocí vztahu $c = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1/2}$, z čehož můžeme analogicky vyjádřit vlnovou rovnici pro elektrické pole \mathbf{E}

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (22)$$

Vztah pro elektromagnetickou vlnu lze upravit jako jedno-dimenzionální vlnu popsanou následujícími rovnicemi

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\omega t - Kx + \delta)], \quad (23)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \exp[i(\omega t - Kx + \delta)], \quad (24)$$

kde K je směr šíření světla. Vztah mezi rovnicí (23) a (24) je dán rovnicí

$$\mathbf{E} = \mathbf{c} \times \mathbf{B}. \quad (25)$$

Dalším řešením vlnové rovnice je tzv. rovinná harmonická vlna

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp[i(\omega t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} + \delta)], \quad (26)$$

kde \mathbf{E}_0 je vektor amplitud elektrické intenzity, ω je úhlová frekvence vlny a t je čas, \mathbf{K} je vlnové číslo, \mathbf{r} definuje bod v prostoru, θ udává počáteční fázi vlny.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp\left(-i \frac{2\pi N}{\lambda} \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\right) \exp(i\omega t), \quad (27)$$

kde \mathbf{r} je polohový vektor ve směru šíření, t je čas, vektor \mathbf{q} je jednotkový vektor ve směru šíření vlny, λ je vlnová délka a \mathbf{E}_0 je vektor amplitud elektrické intenzity.

3.1.3 Určení optických funkcí - index lomu

Lom světla nastane, když světlo prostupuje do opticky různých prostředí. Lom světla se určuje z indexu lomu n a je definován

$$n = \frac{c}{v}, \quad (28)$$

kde v je rychlost světla v daném prostředí a c je rychlost světla.

Není-li světlo absorbováno, můžeme získat směr šíření světelné vlny pomocí rovnice

$$K = \frac{\omega n}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda}, \quad (29)$$

kde je vlnové číslo K , pokud index lomu $n = 1$, vyjádřeno závislostí úhlové frekvence ω na rychlosti světla c , nebo závislostí 2π na vlnové délce λ . V transparentním prostředí index lomu n určuje celkové šíření elektromagnetické vlny. Existují však prostředí, která silně absorbují světlo, proto byl zaveden extinkční koeficient k , a tím byl definován komplexní index lomu N jako

$$N = n - ik. \quad (30)$$

S komplexním indexem lomu N souvisí také dielektrická funkce, neboli ε komplexní permitivita daná vztahem

$$N = \sqrt{\varepsilon}, \quad (31)$$

kde je komplexní permitivita definována jako $\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i$. Z této rovnice podle (19) a (20) definujeme jednotlivé členy a to $\varepsilon_r = n^2 - k^2$ a $\varepsilon_i = 2nk$.

Jednoduché rozhraní

Vycházíme-li ze základní rovnice (3), Fresnelových koeficientů pro odraz r_p, r_s (4) a transmissi t_p, t_s (5), tak zjistíme, že $\cos(\theta_1)$ souvisí se Snellovým zákonem

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1, \quad (32)$$

$$\cos \theta_1 = \sqrt{1 - \left(\frac{n_0}{n_1}\right)^2 \sin^2 \theta_0}, \quad (33)$$

kde n_0 je index lomu okolního prostředí, n_1 je index lomu měřeného materiálu, θ_0 je úhel dopadu světelného paprsku na rozhraní a θ_1 označuje úhel lomu. Z předchozích rovnic (4), (5), (32), (33) určíme index lomu materiálu n_1 a následně komplexní permitivitu ε

$$n_1 = \frac{n_0^2 \sin \theta_0 \sqrt{1 - 4 \sin^2 \theta_0 \tan \Psi e^{i\Delta} + 2 \tan \Psi e^{i\Delta} + \tan^2 \Psi e^{i\Delta}}}{\cos \theta_0 (1 + \tan \Psi e^{i\Delta})}, \quad (34)$$

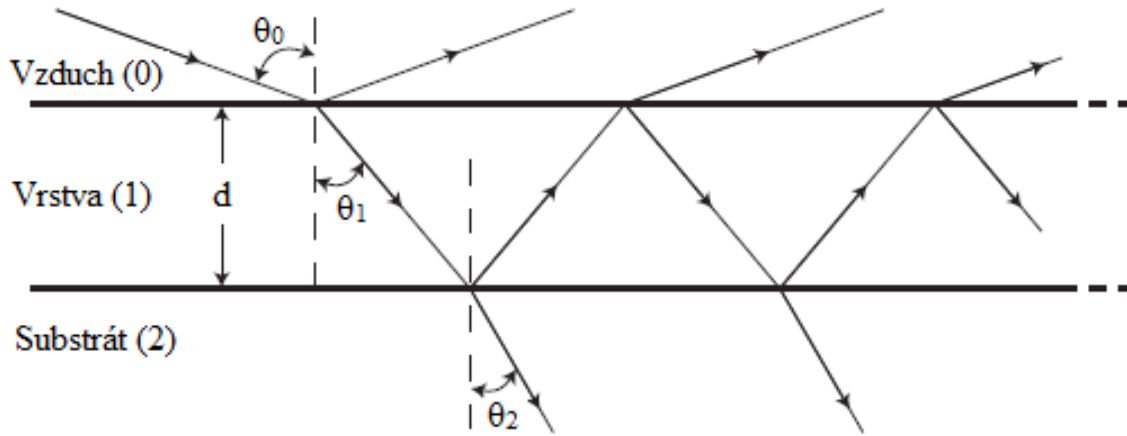
$$n_1^2 = \varepsilon = n_0^2 \sin^2 \theta_0 \left[\frac{1}{\cos^2 \theta_0} - 4 \tan^2 \theta_0 \frac{\tan \Psi e^{i\Delta}}{(1 + \tan \Psi e^{i\Delta})^2} \right], \quad (35)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin^2 \theta_0 \left[1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \theta_0 \right], \quad (36)$$

$$\varepsilon = n_0^2 \sin^2 \theta_0 \left[\frac{1}{\cos^2 \theta_0} - \tan^2 \theta_0 \frac{4\rho}{(1 + \rho)^2} \right]. \quad (37)$$

Vrstevnatý systém

Jestliže povrchovou vrstvu nelze odstranit ani zanedbat, nebo je třeba znát právě její vlastnosti, je třeba počítat a vycházet z nejméně třířázového modelu, který je názorně vidět na Obr. 11.



Obr. 11: Ilustrace optického systému okolního prostředí (vzduchu) – vrstvy – substrátu.

Amplitudy odrazivosti pro s - a p -složku vrstevnatého systému jsou dány vztahy

$$r_p = \frac{r_{01p} + r_{12p}}{1 + r_{01p} r_{12p} \exp^{i2\beta}}, \quad (38)$$

$$r_s = \frac{r_{01s} + r_{12s}}{1 + r_{01s} r_{12s} \exp^{i2\beta}}, \quad (39)$$

β je fázová změna způsobená mnohonásobnými odrazy uvnitř vrstvy dána vztahem

$$\beta = \left(\frac{2\pi d}{\lambda} \right) n_1 \cos \theta_1. \quad (40)$$

kde θ_1 je úhel lomu ve vrstvě.

3.1.4 Jonesův vektor

Jonesův vektor popisuje pouze plně polarizované světlo a nelze ho využít k popisu částečné polarizace či depolarizace. Koeficienty Jonesova vektoru [21] jsou obecně komplexní čísla úměrné intenzitám elektrického pole vlny popisující i její fázi.

Nevýhodou Jonesova popisu polarizace je, že nám umožňuje popsat pouze zcela polarizovanou vlnu. Z odpovídajících matic Jonesových, lze zobecnit Stokesovy matice podle vztahu

$$\mathbf{E}(z, t) = \begin{bmatrix} E_{x0} \exp(i\delta_x) \\ E_{y0} \exp(i\delta_y) \end{bmatrix}. \quad (41)$$

Tuto rovnici lze zjednodušit na tvar

$$\mathbf{E}(z, t) = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix}, \quad (42)$$

kde proměnné odpovídají $E_x = E_{x0} \exp(i\delta_x) = |E_x| \exp(i\delta_x)$, $E_y = E_{y0} \exp(i\delta_y) = |E_y| \exp(i\delta_y)$.

Při optických měřeních včetně elipsometrie jsou zohledněny relativní změny v amplitudě a fázi světelných vln. Díky tomu je Jonesův vektor obecně vyjádřen pro normalizovanou světelnou intenzitu ($I = 1$). V tomto případě jsou lineárně polarizované vlny rovnoběžné s osou x a y vyjádřeny následujícím způsobem

$$\mathbf{E}_{\text{linear}, y(p)} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \text{ a } \mathbf{E}_{\text{linear}, x(s)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (43)$$

Pokud budeme normalizovat intenzitu světla jako orientaci lineárně polarizovaného světla pod úhlem 45° , pak bude dána vztahem

$$\mathbf{E}_{+45^\circ} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (44)$$

Normalizace Jonesova vektoru pro pravotočivou \mathbf{E}_R a levotočivou \mathbf{E}_L kruhovou polarizaci vypadá následovně

$$\mathbf{E}_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \text{ a } \mathbf{E}_L = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}. \quad (45)$$

3.1.5 Stokesovy matice

Nepolarizované světlo je charakteristické tím, že se polarizační stav náhodně v čase mění. Proto není možné definovat amplitudy nepolarizovaného či částečně polarizovaného světla. V tomto případě je vhodné použít pro popis Stokesův vektor a Muellerovy matice, kde v jednotlivých složkách nevystupují amplitudy, ale střední intenzity světla.

Stupeň depolarizace je definován jako poměr intenzity světla rozptýleného látkou kolmo k rovině definované směrem a lineární polarizaci dopadajícího světla. Ve většině případů se provádí analýza polarizačního stavu tohoto rozptýleného světla (podle stanovení Stokesův vektor

resp. Muellerovy matice). Registrovaný signál je intenzitou světla procházejícího odpovídajícím způsobem orientovaným polarizátorem, a proto obě složky rozptýleného světla (zcela polarizované, tak i nepolarizované) přispívají k měřenému signálu. Stokesovy rovnice [24] zahrnují popis úplně polarizovaného, částečně polarizovaného nebo nepolarizovaného světla. Všechny možné stavy polarizace zahrnují částečnou polarizaci a mohou být popsány maticí tří reálných čísel. Jestli zahrneme celkovou světelnou intenzitu, máme čtyři reálné měřitelné hodnoty, a to Stokesovy parametry S_0 , S_1 , S_2 a S_3 [21]. Kde S_0 je celková intenzita, S_1 je rozdíl mezi lineárními polarizacemi podél x a y osy, S_2 je rozdíl mezi lineárními polarizacemi ve směrech $\pm 45^\circ$, S_3 je rozdíl mezi pravotočivou a levotočivou kruhovou polarizací.

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_0 \\ I_x - I_y \\ I_{\pi/4} - I_{-\pi/4} \\ I_R - I_L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \rangle \\ \langle E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \rangle \\ \langle 2E_{0x}E_{0y} \cos \theta \rangle \\ \langle 2E_{0x}E_{0y} \sin \theta \rangle \end{bmatrix}, \quad (46)$$

I_0 je optická intenzita dopadající světelné vlny, I_x je optická intenzita lineárně polarizovaného světla ve směru 0° , I_y je optická intenzita lineární polarizace ve směru 90° , $I_{\pi/4}$ je optická intenzita lineární polarizace ve směru 45° , $I_{-\pi/4}$ je optická intenzita lineární polarizace ve směru -45° , I_R je optická intenzita pravotočivé kruhové polarizace a I_L je optická intenzita levotočivé kruhové polarizace.

Ze Stokesových parametrů je ihned zřejmé, jakým způsobem je vlna polarizována a dále jaká je intenzita vlny. Parametry jsou pouze reálná čísla jistým způsobem úměrná optické intenzitě.

Měříme stupeň polarizace

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}, \quad (47)$$

pokud $P = 1$, jedná se o úplně polarizované světlo, pokud $P = 0$, jde o nepolarizované světlo, a pokud $0 < P < 1$, pak hovoříme o částečně polarizovaném světlu.

Tabulka 1: Souhrnná tabulka matic

Charakter polarizace	Stokesův vektor	Jonesův vektor
Lineárně polarizovaná vlna, polarizační rovina v ose x	$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\mathbf{E}_{\text{linear},x(s)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$
Lineárně polarizovaná vlna, polarizační rovina v ose y	$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\mathbf{E}_{\text{linear},y(p)} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$
Lineárně polarizovaná vlna, polarizační rovina v svírá s kladným směrem osy x úhel α	$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2\alpha \\ \sin 2\alpha \\ 0 \end{bmatrix}$	$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{bmatrix}$
Kruhově polarizovaná vlna – pravotočivá	$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\mathbf{E}_R = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$
Kruhově polarizovaná vlna – levotočivá	$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$	$\mathbf{E}_L = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$
Elipticky polarizovaná vlna	$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 \\ \cos 2\chi \cos 2\psi \\ \cos 2\chi \sin 2\psi \\ \sin 2\chi \end{bmatrix}$	$\mathbf{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} e^{-i\delta/2} \cos \psi \\ e^{i\delta/2} \sin \psi \end{bmatrix}$
Nepolarizovaná vlna	$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	neexistuje

3.1.6 Muellerovy matice

Nepřímým řečeným předpokladem elipsometrie je skutečnost, že paprsek odražený od vzorku je zcela polarizovaný. Je-li však nepolarizovaný, elipsometrické parametry Ψ a Δ nejsou dobře definovány. Pokud chceme zcela určit interakci paprsku se vzorkem, je třeba stanovit hodnoty pomocí čtyř základních Stokesových vektorů a transformovat je postupným násobením na 16 prvků Muellerovy matice (dále MM) (48), která slouží pro popis prostředí polarizačních vlastností [21].

Pro popis systému polarizačních vlastností prostředí (i odrazu od prostředí) slouží Muellerova matice \mathbf{M}

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix}. \quad (48)$$

Mezi výstupním \mathbf{S}' a vstupním \mathbf{S} Stokesovým vektorem platí vztah (49)

$$\begin{bmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{bmatrix} = \mathbf{M} \cdot \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix}. \quad (49)$$

Muellerova matice pro izotropní materiál je dána rovnicí

$$\mathbf{M}_{\text{isotropic}} = \begin{bmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & -S & C \end{bmatrix}, \quad \begin{aligned} N &= \cos(2\Psi) \\ C &= \sin(2\Psi)\cos(\Delta) \\ S &= \sin(2\Psi)\sin(\Delta) \end{aligned}. \quad (50)$$

Stupeň polarizace je definován pomocí následující rovnice. Pokud se jedná o nepolarizované světlo, pak depolarizace musí být menší než jedna.

$$P = \sqrt{N^2 + C^2 + S^2}, \quad \text{Depolarizace (\%)} = 100 \times (1 - P) \quad (51)$$

Elipsometrické parametry Ψ a Δ při polarizovaném světle, lze spočítat i podle následující rovnice, která vychází ze základní rovnice elipsometrie (3)

$$\Psi = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{\sqrt{C^2 + S^2}}{N}\right), \quad \Delta = \arctan\left(\frac{S}{C}\right), \quad (52)$$

3.2 MĚŘENÍ A VYHODNOCENÍ ELIPSOMETRICKÝCH DAT

Postup vyhodnocení elipsometrických spekter je u většiny elipsometrů (Woollam, Horiba, Semilab, Accurion) stejný. Konkrétní postup bude demonstrován pro elipsometr firmy Horiba se softwarem DeltaPsi2.

Veličina, která je měřena, je modulovaná intenzita světla

$$I(\lambda, t) = I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t) , \quad (53)$$

kde δ je fázová amplituda dána rovnicí (2), I_0 je optická intenzita dopadající světelné vlny, I_s a I_c jsou přidružené elipsometrické parametry jenž jsou měřeny a na jejich základě jsou dopočítávány hodnoty ostatních parametrů. Detekovaný signál je zpracován softwarem pro určení parametrů I_s a I_c , které slouží ke stanovení základních elipsometrických parametrů Ψ , Δ na základě vztahu

$$I_s = \sin(2\Psi) \sin(\Delta) , \quad (54)$$

$$I_c = \sin(2\Psi) \cos(\Delta) . \quad (55)$$

Vztah mezi intenzitami I_0 , I_s , I_c v konfiguraci polarizátor-vzorek-analyzátor-modulátor lze vyjádřit pomocí prvků Muellerovy matice následujícími rovnicemi

$$I_0 = M_{11} + M_{12} \cos 2A + M_{13} \sin 2A + \cos 2(P - M) \times \\ \times [\cos 2M(M_{21} + M_{22} \cos 2A + M_{23} \sin 2A) + \sin 2M(M_{31} + M_{32} \cos 2A + M_{33} \sin 2A)] , \quad (56)$$

$$I_s = \sin 2(P - M)(M_{41} + M_{42} \cos 2A + M_{43} \sin 2A) , \quad (57)$$

$$I_c = \sin 2(P - M) \times \\ \times [\cos 2M(M_{31} + M_{32} \cos 2A + M_{33} \sin 2A) - \sin 2M(M_{21} + M_{22} \cos 2A + M_{23} \sin 2A)] . \quad (58)$$

Maticové vyjádření výpočtu koeficientů Mullerovy matice z intenzit I_0 , I_s , I_c je uvedeno v příloze 7. Z matice je zřejmé, že koeficienty M_{14} , M_{24} , M_{34} , M_{44} se neurčují, prvek matice M_{11} odpovídá intenzitě dopadajícího záření ($M_{11} = 1$). Muellerovu matici pak můžeme zjednodušit na tvar

$$M = \begin{pmatrix} 1 & M_{12} & M_{13} & - \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & - \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & - \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & - \end{pmatrix} . \quad (59)$$

Dále volíme $P - M = 45^\circ$ (polarizátor a modulátor svírá úhel 45°). Zjednodušený tvar soustavy algebraických rovnic (maticové vyjádření) pro tento případ je uveden v příloze 7.

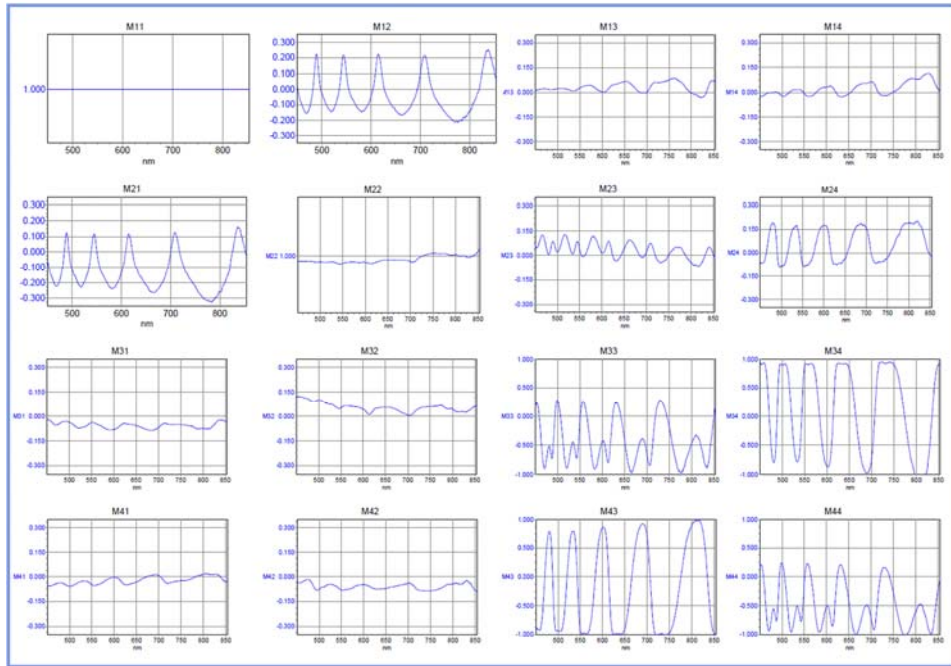
Stanovení prvků Muellerovy matice se provádí u UVISEL z experimentálních dat naměřených pro definované konfigurace

1.	$M = -45^\circ$	$A = -45^\circ$	$I_c = A$	
2.	$M = -45^\circ$	$A = 45^\circ$	$I_c = B$	
3.	$M = 0^\circ$	$A = -45^\circ$	$I_c = C$	$I_s = D$
4.	$M = 0^\circ$	$A = 45^\circ$	$I_c = E$	$I_s = F$
5.	$M = -45^\circ$	$A = 0^\circ$	$I_c = G$	
6.	$M = 0^\circ$	$A = 90^\circ$	$I_c = H$	$I_s = I$
7.	$M = 0^\circ$	$A = 0^\circ$	$I_c = J$	
8.	$M = -45^\circ$	$A = 90^\circ$	$I_c = L$	

Upravené matice pro uvedené konfigurace jsou opět názorně uvedeny v příloze (jedná se vlastně o soustavu 24 algebraických rovnic. Některé z těchto rovnic jsou lineárně závislé. Dá se z nich určit 11 nezávislých prvků Muellerovy matice. První dva sloupce vycházejí z rovnice pro intenzitu I_0 (M_{12} , M_{13}), následujících šest pro intenzitu I_c (M_{21} , M_{22} , M_{23} , M_{31} , M_{32} , M_{33}) a poslední tři pro intenzitu I_s (M_{41} , M_{42} , M_{43}). Z matice vyplývá, že ke stanovení 11 koeficientů MM je třeba stanovit intenzity I_c pro všechny konfigurace a pouze tři intenzity I_s pro konfigurace 3, 4, 6 [20].

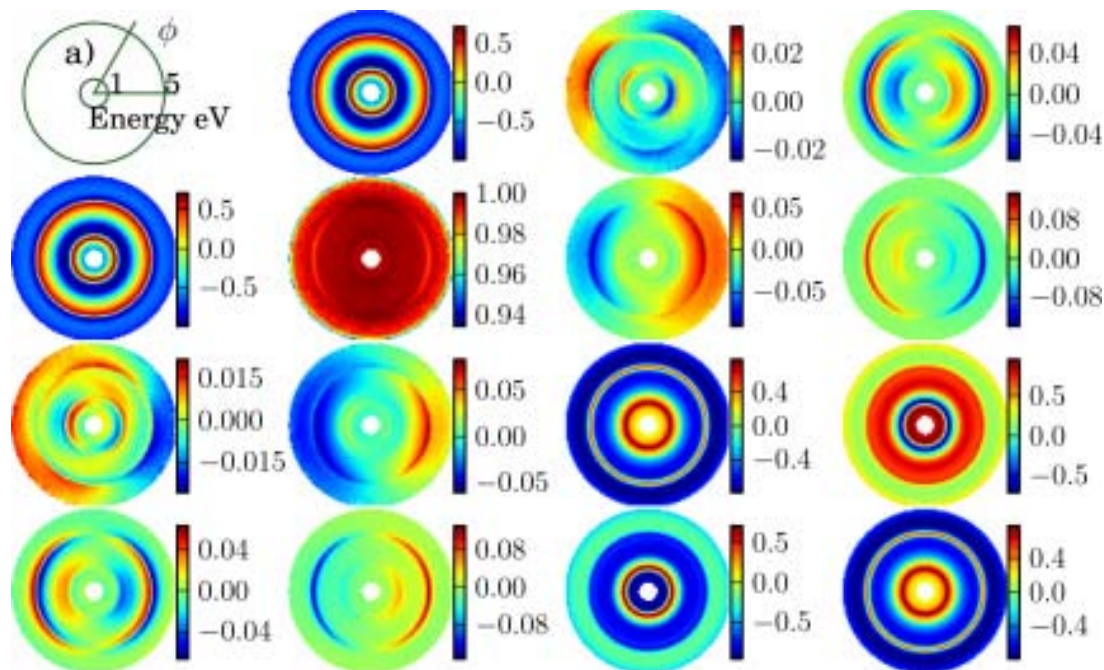
$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \\ F \\ G \\ H \\ I \\ J \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & A & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -B & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -E & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -F & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ -G & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H & H & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ I & I & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ -J & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ L & L & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} M_{12} \\ M_{13} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \\ M_{41} \\ M_{42} \\ M_{43} \end{pmatrix}. \quad (60)$$

Příklad 1D a 2D spekter MM je uveden na následujících obrázcích. Na Obr. 12 je příklad anizotropního materiálu oxidu hlinitého.



Obr. 12: Znázornění Muellerovy matice pro anizotropní materiál Al_2O_3 [20]

Obr. 13 znázorňuje barevnou mapu spektroskopických dat pro úhel dopadajícího záření 65° . Z obrázku je zřejmé, že existuje korelace mezi blokově diagonálními prvky matice (M_{12} , M_{33} , M_{34}) a k tomu opačně blokově diagonálními prvky matice (M_{13} , M_{23} , M_{14} , M_{24}).



Obr. 13: Znáznornění 4×4 Muellerovy matice jako polární barevná mapa. Kompletní prezentace spektroskopických data anizotropního materiálu pro daný úhel dopadu 65° [25]

Z uvedeného rozboru se dá říci, že elipsometrická analýza poskytuje kromě tloušťky vrstev a charakterizace optických konstant, velké množství informací o materiálových vlastnostech, jako je anizotropie, morfologie, krystalizace, chemické složení a elektrické vlastnosti.

3.2.1 Měření spekter

Program DeltaPsi2 umožňuje měření vlastností uvedených v předcházející kapitole na různé úrovni:

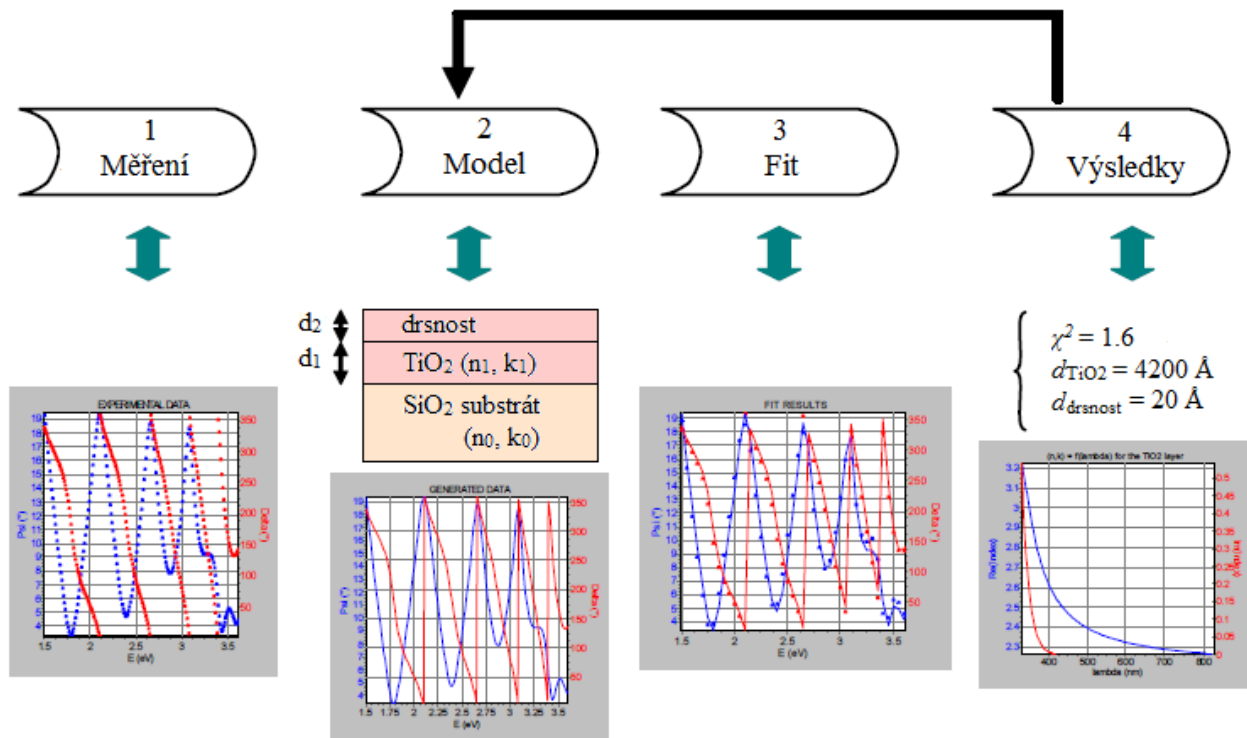
- 1) pro zvolenou konfiguraci – vhodné pro izotropní materiály
 - II. ($M = 0^\circ$, $A = \pm 45^\circ$) – konfigurace 3, 4 – koeficienty (C, E), (D, F)
 - III. ($M = \pm 45^\circ$, $A = \pm 45^\circ$) – konfigurace 1, 2 – koeficienty (A, B), (D, F)
 intenzita I_s jsou pro konfiguraci II. a III určeny stejnými rovnicemi
- 2) pro všechny konfigurace potřebné ke stanovení Muellerovy matice, nutné pro anizotropní materiály

Měření je možné provádět pro různé úhly dopadajícího záření (interval $35^\circ - 90^\circ$), pro různé módy (transmise, reflektance), lze měřit kinetiku procesů.

Z měřených parametrů se stanovují Ψ , Δ a pomocí modelování další optické a elektrické parametry (z interference – tloušťka, dále komplexní index lomu, komplexní permitivita).

3.2.2 Stanovení parametrů vrstev

Elipsometrie měří změny polarizace způsobené interakcí s tenkými vrstvami a substráty. Toto měření souvisí s poměrem odrazivosti p - a s - polarizované složky světla (viz. kapitola 3.1.1) daného amplitudou poměru $\tan\Psi$ a jejich fázovým rozdílem Δ (3). Z primárně stanovených veličin se určí vlastnosti vrstev, to je jejich tloušťka a optické konstanty. Jedná se vlastně o „inverzní“ problém [26], kdy z „výsledku experimentu“ se stanovuje „příčina“, to je vlastností materiálu. V tomto případě je „příčinou“ tloušťka vrstev, a optické konstanty. Cílem je popsat experimentální závislosti pomocí modelu tak, aby odpovídal experimentálním závislostem. Jedná se o tzv. „fitování“ dat, znázorněné na Obr. 14.



Obr. 14: Vývojový diagram pro zpracování elipsometrie. Přes regresní analýzu je model upraven tak, aby našel optické konstanty a tloušťky vrstev, které vytvářejí datové křivky, které nejlépe odpovídají experimentálním datovým křivkám [20].

Postup pro vyhodnocení dat je uveden pro data pořízená elipsometrem Horiba v programu DeltaPsi2.

1. Elipsometrické měření vede k naměřeným hodnotám elipsometrických úhlů Ψ , Δ v závislosti na vlnové délce (energii kvanta záření).
2. V programu DeltaPsi2 je nutné vytvořit model vzorku a stanovit jeho parametry.
3. Stanovené parametry musí být stanoveny tak, aby se experimentální data co nejvíce shodovala s daty modelovými (odchylka χ^2 je minimální).
4. Důležitým bodem při analýze dat je ověření výsledného optického modelu, jestli si zachoval fyzikální podstatu. Nesprávnými výsledky jsou například záporný absorpční koeficient $k < 0$, reálná část indexu lomu $n > 10$, drsnost větší než její tloušťka apod.

3.2.3 Metody regresní analýzy

Střední kvadratická odchylka (*MSE mean squared error*) se používá ke kvantifikaci odlišnosti mezi danými modelovými daty a experimentálními daty [26]. Malá odchylka MSE znamená dobrou shodu mezi modelem a naměřenými daty, avšak může to také znamenat, že je přítomno příliš mnoho parametrů pro fit a výsledkům nelze věřit. Aby se zajistilo, že je konečný model správný, je důležité získat přiměřený obsah dat k určení neznámých vzorků s minimálním počtem fitovaných parametrů.

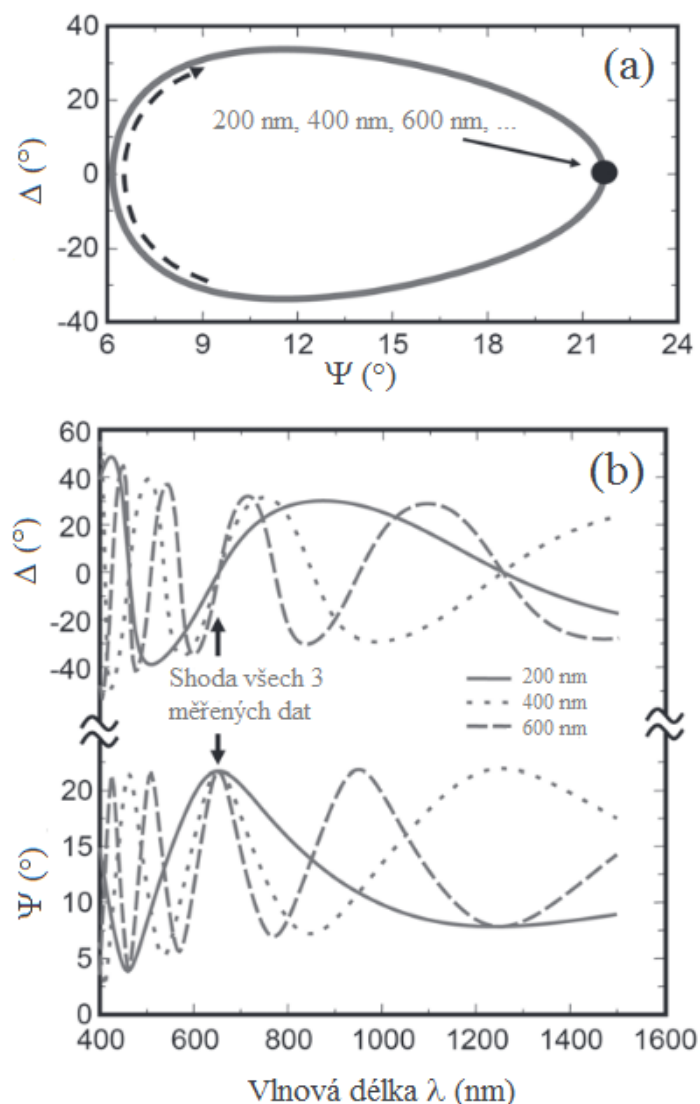
V případě studia složitějších systémů (například tenká vrstva na substrátu), kde již není možný přímý výpočet optických konstant, je nutné pro použité regresní analýzy získat více než dva parametry (například n , k a tloušťku vrstvy při známých optických konstantách substrátu) [27]. Postup je obecně následující: Experimentálně je získána sada elipsometrických spekter pro několik různých úhlů dopadu (Obr. 15). Pro studovaný systém je vytvořen vhodný model. Cílem je získat parametry modelu (optické konstanty a tloušťky vrstev) tak, aby se údaje spočítané s pomocí modelu co možná nejvíce blížily naměřeným hodnotám. Je nezbytné mít informaci o tom, jak dobře odpovídají naitované parametry experimentálně získaným datům. Tuto informaci poskytuje střední kvadratická odchylka (MSE)

$$MSE = \frac{1}{N - M} \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y(x, a)}{\sigma_i} \right)^2, \quad (61)$$

$$\chi = \sqrt{MSE}, \quad (62)$$

kde y_i označuje experimentálně naměřené hodnoty, $y(x; a)$ hodnoty spočítané pomocí modelu, vektor x označuje všechny známé parametry modelu, vektor a proměnné parametry modelu, N celkový počet párů (Ψ , Δ) a M je celkový počet fitovaných parametrů, σ odpovídá standartní odchylce. Při fitování je cílem získat minimum funkce MSE [28].

Metody se vyznačují tím, že snižují počet volných parametrů při analýze modelu. Tato měření shromažďují další údaje, které poskytují informace o vzorku, jež se použijí při daném výpočtu (fitu) mezi daty měřenými a modelovými. Tyto metody zahrnují několik měření úhlů, nezávislé určení tloušťky (např. profilometrem) stanovení absorpčního koeficientu (z UV-VIS spektrofotometrie), které může být použito jako vstupní parametr pro modelování.



Obr. 15: Obrázek (a) znázorňuje řadu dat při různých tloušťkách pro TiO_2 na křemenném sklu. Údaje jsou pro jednu vlnovou délku a jsou ekvivalentní ke 200 nm, 400 nm, 600 nm atd. Obrázek (b) znázorňuje spektroskopická data na těchto třech vrstvách při úhlu měření 70° a ukazuje shodu údajů při vlnové délce 633 nm. Rozdílné spektrální odezvy umožňují jednoznačné určení tloušťky vrstvy [26].

3.2.4 Disperzní modely materiálů

Pro úspěšné fitování je důležitá volba vhodného algoritmu při stanovení modelu. Jedná se o modely, vycházející z permitivity materiálu a závislosti indexu lomu na energii fotonů nebo vlnové délce. V knihovně softwaru jsou jak teoretické, tak i semi-experimentální modely. Na určení indexu lomu n a extinkčního koeficientu k , používáme různé modely dielektrických funkcí (ϵ_r , ϵ_i) v závislosti od toho, jestli je vrstva krystalická nebo amorfní, nebo chceme-li zohlednit efekt volných nosičů náboje, mezipásmové přechody apod. [29].

Cauchyho model

Cauchyho model se používá pro rychlou analýzu vrstev, přičemž je to čistě matematický model, který nepopisuje žádné fyzikální zákonitosti a nesplňuje ani Kramers-Kronnigovy vztahy. Reálná a imaginární část indexu lomu je vyjádřena vztahem

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (63)$$

$$k(E) = k_{amp} \cdot \exp[k_{exp}(E - BandEdge)], \quad (64)$$

$$n(\lambda) = A + \frac{10^4 \cdot B}{\lambda^2} + \frac{10^9 \cdot C}{\lambda^4}, \quad (65)$$

$$k(\lambda) = 10^{-5} \cdot D + \frac{10^4 \cdot E}{\lambda^2} + \frac{10^9 \cdot F}{\lambda^4}, \quad (66)$$

Kde A , B , C jsou konstanty určující reálnou část indexu lomu, k_{amp} a k_{exp} určují tvar koeficientu absorpce a $BandEdge$ je energie, od které absorpce nabývá nenulové hodnoty. Tento model se často využívá k určení tloušťek dielektrických tenkých vrstev, přičemž se s ním fituje ta část spektra, kde materiál neabsorbuje (tehdy se zanedbává jeho imaginární část)

Lorentzův disperzní model

Lorentzův model je klasický model, který se v elektrické polarizaci dívá na soustavu „jádro atomu – elektron“ jako na harmonický oscilátor (při výpočtech bere v úvahu pouze pohyb elektronů a polohy jader zůstávají konstantní). Pohybová rovnice elektronu v Lorentzově modelu je ekvivalentní k harmonickému pohybu nabitě částice ve viskózní kapalině a elektrickém poli.

Používá klasický nekvantový přístup odpovídající tělesu na pružině s tlumením a buzením vnější silou[30]. Pohyb elektronu vázaného k jádru buzený oscilujícím elektrickým polem je dán rovnicí

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m \Gamma_0 \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m \omega_t^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E}, \quad (67)$$

kde m je hmotnost elektronu, r je jeho výchylka ve směru amplitudy světla, Γ je koeficient tlumení, ω_t je rezonanční frekvence elektronu a ω je frekvence dopadajícího elektromagnetického záření a e je velikost náboje elektronu. První člen rovnice reprezentuje hmotnost a zrychlení elektrického náboje, druhý člen reprezentuje viskózní tlumení a třetí člen udává elastickou sílu způsobenou Hookovým zákonem [31], přičemž ω_t udává rezonanční frekvenci. Člen na pravé straně reprezentuje časově proměnnou budící sílu.

Uvažujeme časově proměnné budící pole \mathbf{E} se závislostí $e^{-i\omega t}$ a u polohového vektoru \mathbf{r} uvažujeme stejnou časovou závislost, pak řešením je rovnice

$$\mathbf{r}(\omega) = \frac{1}{m} \frac{e\mathbf{E}}{(\omega_t^2 - \omega^2) - i\Gamma_0 \omega}. \quad (68)$$

Atomová polarizibilita $\alpha(\omega)$ je určena vztahem

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_t^2 - \omega^2) - i\Gamma_0 \omega} . \quad (69)$$

Pokud definujeme dielektrickou funkci ε pomocí atomové polarizability ve tvaru

$$D = (1 + N_e \alpha) E . \quad (70)$$

Dielektrická funkce je závislá od polarizace podle vztahu

$$\varepsilon = 1 + \frac{N_o e^2}{m} \frac{1}{(\omega_t^2 - \omega^2) - i\Gamma_0 \omega} , \quad (71)$$

kde N_o udává počet oscilátorů na jednotku objemu.

Komplexní dielektrická funkce je dána rovnicí

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \omega} . \quad (72)$$

Lorentzův model [32] je použitelný zejména pro izolátory. Slouží pro popis chování průhledného nebo slabě absorbujícího materiálu. Spektrální rozsah platnosti Lorentzova vztahu je závislý na materiálu. V důsledku přítomnosti reálných absorpcí energetického pásu a kvantových efektů není vhodný pro popis vlastností amorfních a polovodičových materiálů.

Tauc – Lorentzův disperzní model

Komplexní dielektrickou funkci Lorentzova modelu $\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i$ lze vyjádřit pomocí reálné a imaginární složky. Imaginární složku komplexní permitivity lze pak vyjádřit pomocí vztahu

$$\varepsilon_{i,L}(\omega) = \frac{A_L \omega_0^2 \Gamma_0 \omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma_0^2 \omega^2} , \quad (73)$$

kde ω_t je frekvence odpovídající energii maxima a A_L je Lorentzův koeficient.

Vynásobíme-li tuto permitivitu imaginární částí Taucovy dielektrické funkce

$$\varepsilon_{i,T}(\omega > \omega_g) = A_T \left(\frac{\omega - \omega_g}{\omega} \right)^2 , \quad (74)$$

kde ω_g je frekvence odpovídající energii optického zakázaného pásu a A_T je Taucův koeficient, dostaneme pro imaginární složku komplexní permitivity následující vztah

$$\varepsilon_{i,TL}(\omega) = \varepsilon_{i,L}(\omega) \varepsilon_{i,T}(\omega) = \begin{cases} \frac{1}{\omega} \cdot \frac{A_L A_T \omega_0^2 \Gamma_0 (\omega - \omega_g)^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \Gamma_0^2 \omega^2} & \text{pro } \omega > \omega_g \\ 0 & \text{pro } \omega \leq \omega_g \end{cases} . \quad (75)$$

Reálná část dielektrické funkce se stanoví pomocí Kramers-Kronigova vztahu

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_i(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi , \quad (76)$$

kde P značí hlavní hodnotu Cauchyho integrálu.

Tauc-Lorentzův model [33] je vhodný pro amorfni materiály vykazující absorpci světla ve viditelné nebo ve vzdálené UV oblasti (absorbující dielektrika, polovodiče, polymery). Pro analýzu transparentních vodivých oxidů.

Drudeho model

Je modifikací Lorentzova modelu. Popisuje optické vlastnosti kovu. V kovech a polovodičích má vliv na optické vlastnosti i absorpci světla na volných elektronech. Pokud na volné elektrony působí elektrostatická síla F_e , ty se pohybují ve směru této síly a narážejí na ostatní částice nacházející se v materiálu. V případě Drudeho modelu [32] nejsou v kovu vázány nosiče elektronů. To se v rovnici (67) projeví jako elastická síla rovná nule (třetí člen dané rovnice), což je matematicky ekvivalentní nulové hodnotě rezonanční frekvence ω_0 . Jedná se o čistě klasický model chování elektronu v kovech. Je založen na pohybu volných záporných částic mezi nepohyblivými kladnými částicemi.

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} + m \Gamma_d \mathbf{v} = -e\mathbf{E}, \quad (77)$$

První člen rovnice reprezentuje hmotnost a zrychlení elektrického náboje, kde m je hmotnost oscilátoru (elektronu) a \mathbf{v} je rychlost elektronového plynu. Druhý člen udává třecí sílu. Člen na pravé straně rovnice udává elektrickou sílu.

Řešením této rovnice (77) lze stanovit relativní permitivitu v Drudeho modelu (dielektrickou konstantu)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i \Gamma_d \omega}, \quad (78)$$

kde ω_p je plazmová frekvence, ε_∞ je hodnota dielektrické funkce v nekonečnu. Odpovídá energii fotonu, kde $\varepsilon_r(\omega)$ je přibližně nula. Parametr Γ_d je srážková frekvence. Plazmová frekvence ω_p je dána vztahem:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{m \varepsilon_0}}, \quad (79)$$

kde N_e udává počet elektronů. V případě polovodičů je ω_p v infračervené oblasti, v kovech se ω_p nachází ve viditelné/UV oblasti.

Tento model se hodí i pro optické vlastnosti kovových vzorků a silně dopovaných polovodičů. Spektrální rozsah slouží k fitování a závisí na materiálu. Drudeho oscilátor popisuje optické vlastnosti kovů, ale nebere v úvahu pojem optické energie zakázaného pásu E_g polovodiče a kvantových efektů.

Klasický disperzní model

Klasický disperzní model je založen na součtu (kombinaci) Drudeho oscilátoru a jednoduchého a dvojitého Lorentzova oscilátoru

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_d \omega} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega}, \quad (80)$$

kde f_j je síla j -tého oscilátoru, ω_t , ω_0 je rezonanční energie oscilátoru, Γ_0 , γ_j je šířka píku.

Kombinace obou modelů, je často dostačující v případě, kdy je materiál málo vodivý a má kovový charakter (jako vodivé oxidy ITO).

„New Amorphous“ disperzní model

Byl vytvořen s cílem vyjádřit Lorentzův model pomocí extinkčního koeficientu a indexu lomu. Jeho základ tvoří Forouhi-Bloomerův model. Absorpční koeficient je dán vztahem

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_j(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2} & ; \text{ kde } \omega > \omega_g, \\ 0 & ; \text{ kde } \omega \leq \omega_g \end{cases} \quad (81)$$

kde je $\omega_j = (E_{\sigma^*} - E_\sigma)/\hbar$ rozdíl frekvence základního a excitovaného stavu, $\Gamma_j = \gamma/2$ je šířka píku a koeficient $f_j = A$ je úměrný síle oscilátoru (amplitudě píku extinkčního koeficientu).

$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B_j(\omega - \omega_j) + C_j}{(\omega - \omega_j)^2 + \Gamma_j^2}, \quad (82)$$

kde $B_j = \frac{f_j}{\Gamma_j} [\Gamma_j^2 - (\omega_j - \omega_g)^2]$ a $C_j = 2 f_j \Gamma_j (\omega_j - \omega_g)$ jsou koeficienty. Kde n_∞ je index lomu pro $\omega \rightarrow \infty$, ω_j je frekvence (energie) j -tého maxima absorpce, f_j je síla j -tého oscilátoru (amplitudy píku extinkčního koeficientu), ω_g je frekvence (energie) zakázaného pásu a Γ_j je šířka píku.

Absorpční materiály (absorbující dielektrika, polovodiče, polymery) vykazují vyšší absorpci světla ve viditelné/vzdálené UV části spektra. Pro tyto materiály (absorpční část experimentálního spektra) je vhodné využít Tauc-Lorentzův model.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Náplní dizertační práce je optická charakterizace tenkých vrstev organických a anorganických materiálů pro potencionální aplikace v organické fotonice jako aktivní tak i pomocné transportní vrstvy.

Experimentálně byla elipsometrie, na základě fyzikálních a optických vlastností, aplikována a interpretována při řešení následujících problémů: tvorba nových modelů pro studium experimentálních materiálů zahrnující TiO_2 , nové organické materiály a grafen oxid.

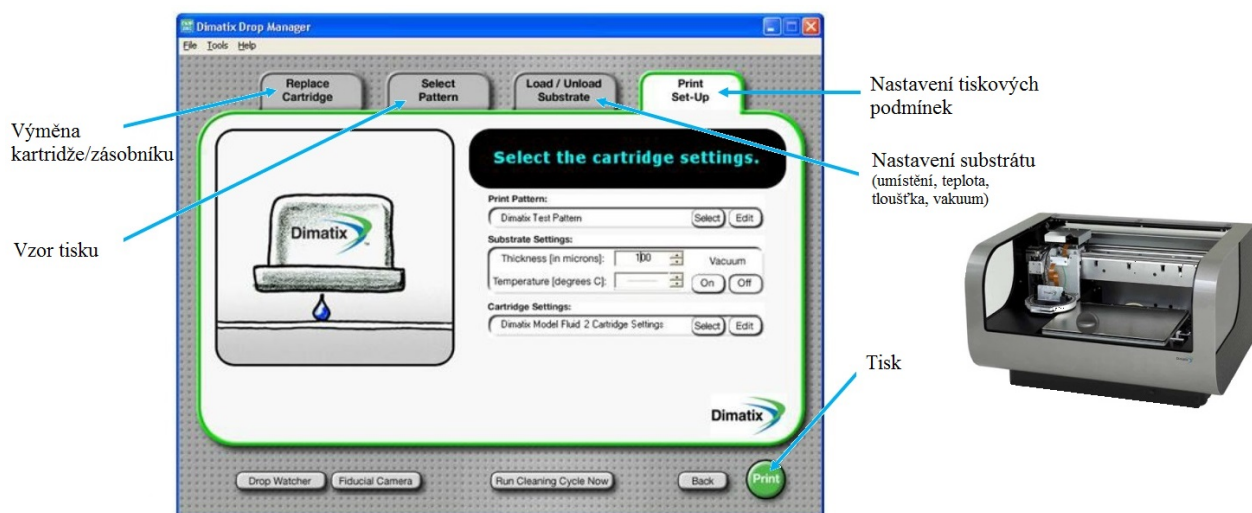
V následujících kapitolách je shrnuta metodika příprav tenkých vrstev, výčet měřících metod a zařízení pro jejich charakterizaci a použité materiály.

4.1 PŘÍPRAVA VRSTEV

Způsob i provedení přípravy tenkých vrstev má velký vliv na vlastnosti, funkčnost i stabilitu zařízení. Obecně lze tenké vrstvy připravit mokrou (z roztoku) nebo suchou cestou (vakuové napařování).

4.1.1 Materiálový tisk (*inkjet printing*)

Jedním ze způsobů depozice tenkých vrstev je materiálový tisk. Princip spočívá v nanesení inkoustu na substrát pomocí kontrolovaného umístování mikrokapek. Při nanášení je kapalný prekursor (funkční materiál z kapalné fáze určený k nanesení) zaveden do tiskové hlavy, kde je pomocí mechanicky se deformujících piezoelektrických prvků vystřikován směrem k substrátu. Tiskárna FujiFilm Dimatix 2831 je vybavena dvěma kamerami, které zprostředkují detailní kontrolu depozičního procesu. Stroboskopická horizontální kamera přenáší zpomalený a zvětšený pohled na tiskovou hlavu. Je tak možné kontrolovat průběh tvorby kapky, jejich tvar, objem i rychlost. Rozlišovací schopnost určuje velikost kapky, resp. její stopa. Vertikální kamera snímá pohled na substrát a slouží k jeho zaměření a nastavení soutisku s předchozími vytištěnými vrstvami. Maximální oblast tisku je až do velikosti A4 a maximální tloušťky substrátu 25 mm. Tiskárna má vyhřívaný stolek až na teplotu 60 °C, na který je substrát přichycen pomocí otvorů, které vytváří podtlak mezi stolem a substrátem. Tiskovou hlavu lze vyhřívat až na 70 °C a tím snižovat viskozitu polymerních roztoků používaných pro tisk a také zvyšovat rychlost odparu rozpouštědla. Výhodou je možnost plnit tiskovou kazetu vlastními roztoky. Každá kazeta má 16 lineárně rozložených trysek. Velikost tiskového bodu je 5 – 254 μm o objemu tištěných kapiček do cca 10 pl s možností opakovatelnosti.



Obr. 16: Schéma materiálové tiskárny (vlevo) a námi používaná materiálová tiskárna (vpravo) FujiFilm Dimatix 2831

4.1.2 Rotační nanášení (*spin-coating*)

Jednoduchá a efektivní metoda rotačního nanášení je hojně používána při laboratorní přípravě tenkých vrstev. Roztok se vlivem odstředivé síly rozptýlí k okrajům podložky a vzniká tak tenká vrstva. Schéma využití odstředivé síly při rotačním nanášení je zobrazeno na Obr. 17. Na výslednou tloušťku tenké vrstvy má minimální vliv počáteční množství kapaliny, důležitá je naopak viskozita daného materiálu a úhlová rychlost otáčení disku. Tuto metodu lze rozdělit na statickou a dynamickou. První metoda spočívá v nanesení určitého množství vzorku na substrát, který je zde uchycen pomocí vakua a poté se spustí rotace disku. Zatím co u dynamické metody je tomu naopak, nejprve se spustí rotace disku a až poté se na rotující disk aplikuje definované množství vzorku. Je nutné vybrat vhodné metody nanášení pro různé vzorky ať už organické či anorganické.

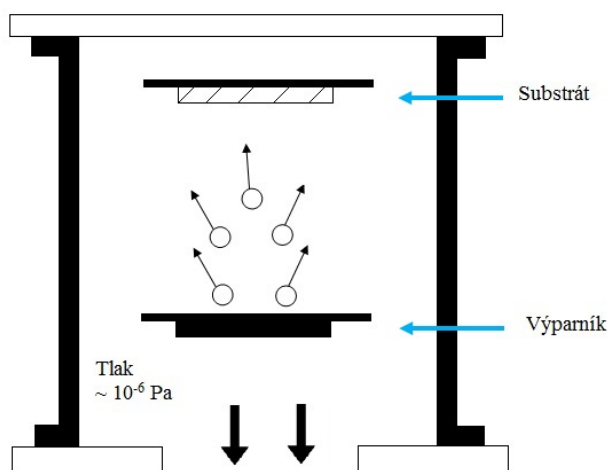


Obr. 17: Schéma rotačního nanášení (vlevo) a námi používaný spin-coater (vpravo) Chemat technology KW-4A

4.1.3 Napařování

Vakuové napařování je nejjednodušší technologií výroby tenkých vrstev. Je založena na odpařování nanášeného materiálu z výparníku (Obr. 18), který je zahříván průchodem elektrického proudu na teplotu tání či sublimace zdrojového materiálu v uzavřeném systému

s vytvořeným vakuem. Je-li v tomto systému porušena rovnováha a v určitém místě je teplota nižší, dochází v tomto místě ke kondenzaci par. Tím jsou vytvořeny podmínky pro přenos materiálu z místa o vyšší teplotě (výparník) do místa o teplotě nižší (substrát, na němž roste tenká vrstva). Teplota ohřevu obvykle bývá v rozmezí 300 – 400 °C a je třeba jí regulovat tak, aby nepřesáhla teplotu dekompozice daného materiálu. Celý proces napařování probíhá ve vakuu $10^{-4} - 10^{-6}$ Pa z důvodu zvětšení střední volné dráhy molekul nanášeného materiálu. Důležitým parametrem vakuové depozice je rychlost růstu filmu. Pro dosažení vysoké homogenity filmu jsou obvykle voleny nízké depoziční rychlosti (0,01 – 1 nm/s).



- 1) Vypařování (kapalina \rightarrow plyn) nebo sublimace (pevná látka \rightarrow plyn) z pevné látky
- 2) Přenos atomů nebo molekul od zdroje k substrátu
- 3) Nanesení částic na substrát
- 4) Přeuspořádání nebo modifikace vazeb částic na povrchu substrátu

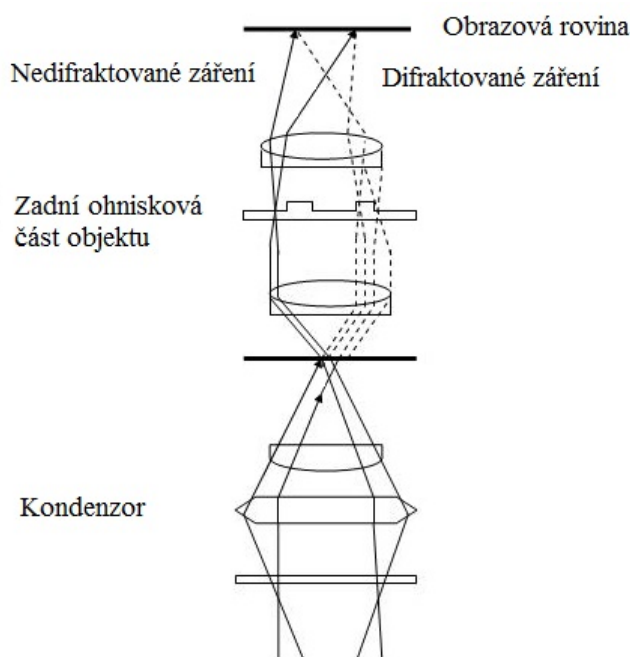
Obr. 18: Schéma vakuového napařování

4.2 CHARAKTERIZACE VLASTNOSTÍ VRSTEV

Vlastnosti jednotlivých materiálů byly studovány převážně optickými metodami, kdy Ramanova spektroskopie, AFM, SEM, XRD byly měřeny a vyhodnoceny ve spolupráci s jinou univerzitou.

4.2.1 Optická mikroskopie

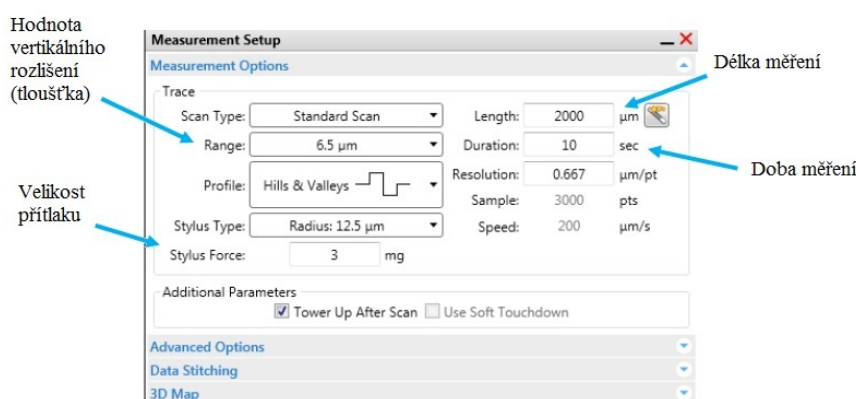
Optická mikroskopie je jednoduchá zobrazovací metoda umožňující kontrolu kvality povrchu a homogenity vrstvy. Díky přidání makro soustavy, a to fotoaparátu, umožňuje i pořízení fotografií. Pozorovaný předmět je umístěn mezi jednoduchou a dvojitou ohniskovou vzdálenost objektivu tak, aby se zobrazil obraz jako skutečný, zvětšený a převrácený. Optický mikroskop se skládá z objektivu, který vytváří obraz objektu, a okuláru, kterým obraz pozorujeme jako pod lupou. Součástí mikroskopu je také i zdroj světla s kondenzorem, který zaručuje optimální osvětlení vzorku. Zvětšení obrazu mikroskopem je dáno zvětšením okulárů a objektivu. Maximální užitečné zvětšení mikroskopu je určeno i rozlišovací schopností objektivu. Obecné schéma a uspořádání optického mikroskopu je zobrazeno na Obr. 19.



Obr. 19: Obecné schéma optické mikroskopie (vlevo) a námi používaný optický mikroskop Nikon 2000 Eclipse (vpravo)

4.2.2 Profilometrie

Tato metoda je určena k měření profilu povrchu, za účelem zjištění jeho drsnosti, morfologie a tloušťky vrstvy. Při měření spočívá vzorek na podložce a je v přímém kontaktu s hrotem. Přítlačná síla hrotu může být nastavena. Vzorek se pohybuje vůči nehybnému hrotu, který vykonává jen vertikální pohyb, tedy měří nerovnosti na vzorku. Základní nastavení mechanického profilometru vidíme na Obr. 20.



Obr. 20: Obecné nastavení mechanického profilometru (vlevo) a námi používaný mechanický profilometr Dektak XT firmy Bruker

Při nedostatečně velkém přítlaku nám profilometr poskytne nevěrohodnou informaci o tloušťce, či profilu vrstvy. V opačném případě může hrot poškodit deponovaný vzorek (u velmi měkkých materiálů může dojít k hnutí nanesené vrstvy hrotem). Proto je vhodné nastavovat velikost síly přítlaku před každou změnou vzorku. Obvykle volíme hodnotu přítlaku kolem 3 – 5 mg, u velmi

měkkých vrstev až 1 mg. Touto metodou lze získat i 3D profil daného vzorku a to přiřazením délky měřeného úseku ve směrech na sebe kolmých (osa x a y).

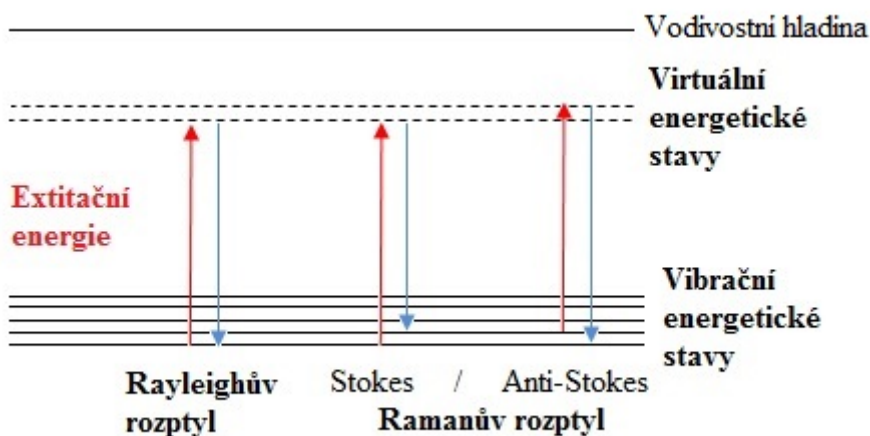
4.2.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie patří mezi metody vibrační molekulové spektroskopie. Jedná se o nedestruktivní analytickou metodu vhodnou pro identifikaci látek, při určování jejich složení a struktury.

Jde o metodu založenou na neelastickém rozptylu UV, VIS nebo též blízkého IČ záření molekulou. (monochromatického záření)

Ramanův rozptyl je jev vznikající při interakci mezi fotony dopadajícího světla s atomy, kdy se předává energie vibračním a rotačním stavům atomů nebo molekul. Tento rozptylový efekt si lze zjednodušeně představit jako současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou, kdy molekula přechází na virtuální energetickou hladinu, a emisi sekundárního fotonu.

Při dopadu elektromagnetického záření na molekulu je většina tohoto záření rozptýlena (tzv. Rayleighův rozptyl) a rozptýlené záření má stejnou energii a vlnovou délku jako záření dopadající. V případě Ramanova rozptylu se pak nejvíce uplatní Stokesův posuv, tj. elektrony nepřejdou zpět do nejnižšího stavu, ale ponechají si část energie a pak se emituje záření s nižší frekvencí (vlnová délka se posune k červené části spektra). Pře excitaci se však může malá část elektronů nacházet na vyšší vibrační hladině, a při deexcitaci tak přejít do základního stavu. Vyzářený foton má pak energii vyšší než absorbovaný (vlnová délka se posune k modré části spektra) – jedná se o anti-Stokesův posuv. Za pokojové teploty bude častěji nastávat Stokesův rozptyl, protože většina molekul je v základním stavu.



Obr. 21: Energetické schéma vzniku elastického (Rayleighova) a neelastického (Ramanova) rozptylu

4.2.4 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM *scanning electron microscopy*)

Rastrovací elektronový mikroskop [34] je určen k pozorování povrchových detailů buněk a dalších struktur, jejichž rozměry jsou omezeny pouze velikostí vakuové komory (aby nedocházelo k interakcím elektronů s atmosférou), do níž se vzorek vkládá. Využívá se k zobrazování pohyblivého svazku elektronů, jejichž vlnová délka je závislá na urychlujícím se napětí. Tato vlnová délka je mnohem nižší, než vlnová délka světla.

Výsledný obraz je tvořen pomocí sekundárního signálu – odražených nebo sekundárních elektronů. Zdrojem elektronů je ve špičce tubusu nejčastěji přímo žhavené wolframové vlákno.

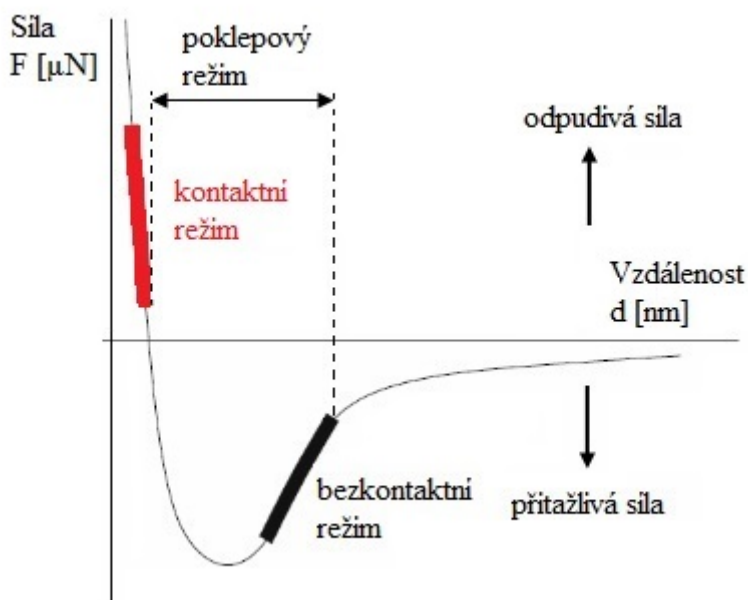
Obraz vzniká postupně, bod po bodu. Elektronový svazek je zaostřen na malou plošku vzorku. Elektrony ze svazku interagují s atomy a jejich elektronovými obaly ve vzorku a vzniká řada signálů, jež se dají detekovat. Detektor tyto signály zachytí, počítač je vyhodnotí a přiřadí jas tomuto bodu obrazu. Poté se elektronový svazek pomocí vychylovací soustavy mikroskopu přesune na další bod vzorku a celý proces se opakuje, až se nakonec vytvoří kompletní obraz požadované části vzorku.

4.2.5 Mikroskopie atomárních sil (AFM *atomic force microscopy*)

Jedná se o odvětví mikroskopie skenující sondou v blízkém poli. AFM může zobrazovat pouze povrch vzorků avšak s vyšším rozlišením než u optické mikroskopie.

Principem AFM [35], [36] je sledování silových interakcí mezi povrchem vzorku a mezi sondou (velmi malým špičatým hrotem s poloměrem křivosti v řádu několika desítek nanometrů). Původcem interakce jsou zodpovědné především van der Waalovy přitažlivé síly, Pauliho odpudivé síly krátkého dosahu a čistě elektrické síly (když je přivedeno napětí nebo působí-li náboje). Tyto síly umožňují mapování topografie vzorku, díky přitahování nebo odpuzování hrotu, které je relativně snadno měřitelné. Výhodou je možnost měření i nevodivých vzorků.

Průběh působících sil můžeme vidět na obrázku (Obr. 22), kdy při velkých vzdálenostech se uplatňují přitažlivé síly, které přibližováním postupně rostou a v určitém bodě začínají převládat odpudivé síly, kdy hrot je od kontaktu se vzorkem odtlačován. Na obrázku rovněž vidíme, že AFM techniky rozdělujeme na dva módy, a to dle působení vzorku a hrotu.



Obr. 22: Průběh působících sil v AFM

- **Kontaktní režim:** během měření se hrot pohybuje po povrchu vzorku v pravidelném rastru tak, že výška druhého konce nosníku je konstantní. Tento režim je vhodný pouze pro tvrdé vzorky, protože měkké by se mohly pohybem hrotu poškodit.

- **Bezkontaktní režim:** během měření se hrot pohybuje ve vzdálenosti dále od vzorku, kde působí přitažlivé síly a sleduje se změna amplitudy oscilací při interakci hrot – povrch. Sníží se jak poškození vzorku, tak i jeho rozlišení.

- **Poklepový režim:** je kombinací uvedených dvou režimů. Rozkmit raménka je tak velký, že dochází k občasnému kontaktu hrotu s povrchem. Velkou výhodou tohoto módu je to, že na hrot nepůsobí žádné třecí síly. Pokud však analyzujeme měkké a elastické povrchy, začínají se při tomto módu projevovat deformace.

4.2.6 Rentgenová difrakční analýza (XRD *X-ray diffraction*)

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou k určování struktury pevných látek. Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat.

Dopadající (primární) záření se pružně rozptyluje na elektronech měřeného krystalu a vzniká difraktované (sekundární) záření. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů.

Rovnice pro výpočet řádu difrakce se řídí podle Braggova zákona

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (83)$$

kde d je mezirovinná vzdálenost, θ je úhel dopadu rentgenového svazku, n je charakteristické pro řád difrakce a λ je vlnová délka rentgenového záření (dáno materiálem rentgenky).

Běžný difraktometr obsahuje tři části: zdroj rentgenového záření, goniometr – mechanismus zajišťující pohyb detektoru a vzorku a detektor. Při Braggově-Brentanově uspořádání leží zdroj záření, ozářená plocha rovinného vzorku i detektor na téže fokusační kružnici. Svazek RTG-záření emitovaný rentgenovou trubicí (rentgenka) je směřován na materiál vzorku a jako difraktovaný je zaznamenán detektorem. Detektor se pohybuje podél kružnice dvojnásobnou úhlovou rychlostí než vzorek. Tedy difrakční úhel 2θ , odpovídá dvojnásobku úhlu dopadu θ [37], [38].

4.2.7 UV-VIS spektroskopie

Podstatou této optické metody je měření absorpce ultrafialového a viditelného záření. V důsledku pohlčení ultrafialového (UV) a viditelného (VIS) záření, vzniká elektronová excitace, kdy se v molekule uskutečňují přechody mezi jednotlivými energetickými hladinami. Lambert-Beerův zákon popisuje absorpci záření A přímo úměrnou koncentraci absorbující látky c , tloušťce její vrstvy l a molárnímu absorpčnímu koeficientu při vlnové délce ε_λ .

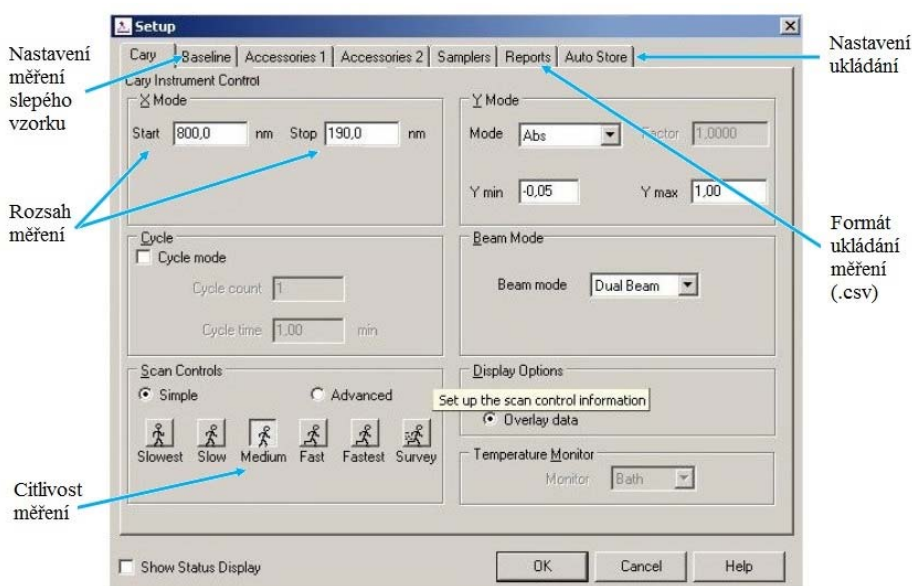
$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon_\lambda. \quad (84)$$

Absorbanci lze vypočítat z transmitance T nebo přímo z prošlého a dopadajícího zářivého toku pomocí vztahu

$$A = -\log T = \log \frac{\Phi}{\Phi_0}, \quad (85)$$

kde Φ je prošlý zářivý tok a Φ_0 je dopadající zářivý tok.

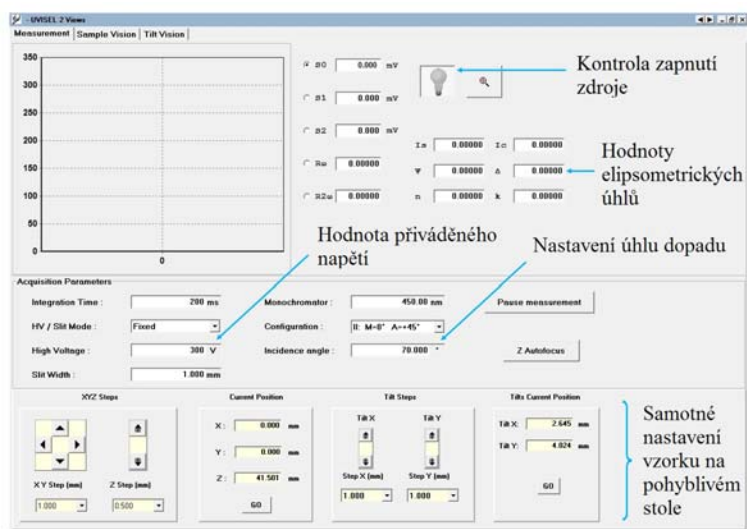
Pro měření byl využit jednopaprskový spektrofotometr Varian Cary Probe 50, firmy Agilent Technology. Základní nastavení UV-VIS spektrofotometru vidíme na Obr. 23. Skládá se ze zdroje záření (xenonová lampa), z mřížky pro izolaci pásma energie a detektoru, který měří energii záření propuštěného vzorkem – transmitanci. Mezi mřížkou a detektorem je umísťován měřený vzorek. Při měření ultrafialové oblasti se využívá křemenných substrátů, protože jsou schopny propouštět UV záření na rozdíl od skleněných substrátů. Absorbance je měřena ve spektru od 190 – 800 nm. Píky v grafu znázorňují, jak látka pohlcuje světlo při různých vlnových délkách (tj. absorpční spektrum), což závisí na struktuře vzorku.



Obr. 23: Základní nastavení měření UV-VIS spekter (vlevo) na námi používaném spektrofotometru Varian Cary Probe 50, firmy Agilent Technology (vpravo)

4.2.8 Elipsometrie

V experimentální části této práce byl využit elipsometr UVISEL 2 značky HORIBA Scientific's. Při nastavování parametrů pro měření bylo nutno, stejně jako u mechanické profilometrie, volit vhodná rozpětí veličin, které mohou značně ovlivnit samotné měření. Z nastavitelných parametrů se nejčastěji upravují hodnoty přiváděného napětí, které je kolem 300 V a dále sklon (resp. úhel), pod kterým má elektromagnetické záření dopadat na povrch vzorku. Ukázky parametrů nastavení elipsometru UVISEL 2 před zahájením měřením popisuje Obr. 24.



Obr. 24: Základní nastavení měření elipsometrických spekter (vlevo) na námi používaném elipsometru UVISSEL 2, firmy HORIBA Jobin Yvon technology (vpravo) [20]

4.3 STUDOVANÉ MATERIÁLY

Obecné vlastnosti použitých materiálů a důvody proč byly studovány.

4.3.1 Oxid titaničitý

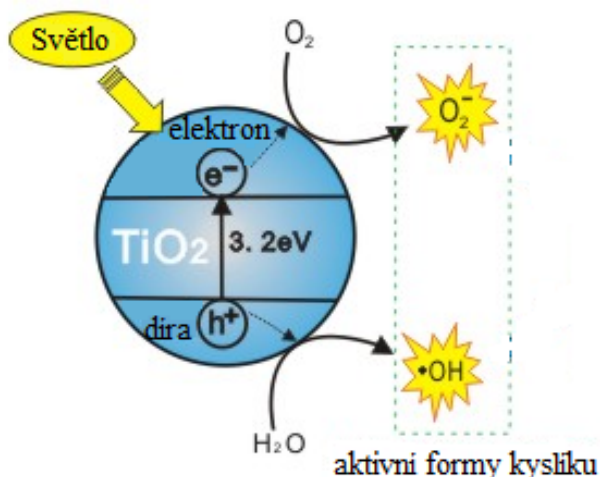
Oxid titaničitý (TiO_2) přitahující pozornost výzkumných pracovníků po několik posledních desetiletí, je jedním z přechodných oxidů kovů, který je velmi rozsáhle studován [39]. Jednou z nejdůležitějších vlastností TiO_2 je tzv. fotokatalytická mineralizace, při níž dochází sledem oxidativních degradačních reakcí k postupné přeměně všech organických sloučenin, včetně biologických struktur, na konečné anorganické produkty, oxid uhličitý, vodu a příslušné minerální kyseliny [40]. Je vynikajícím polovodičovým materiálem, který krystalizuje ve třech různých strukturách: anatas (tetragonální), rutil (tetragonální) a brookit (ortorombický) [41].

Rutilová fáze je studována především z hlediska jeho optických vlastností. V poslední době optické a elektrické vlastnosti anatasu a rutilu ukázaly, že hlavní rozdíl mezi oběma fázemi je ve větším optickém zakázaném pásu a v menší elektronové efektivní hmotnosti anatasu ve srovnání s rutilovou fází [42]. Rutil má jeden z největších indexů lomu a také vykazuje vysokou disperzi.

Anatasová fáze se může vyvinout při teplotách krystalizace pod 600°C , kdy se při vyšších teplotách přeměňuje na stabilnější rutil. Fáze nízkoteplotního anatasu je zajímavá především pro její efektivní generaci elektron-díry po ozáření UV světlem a také pro její fotokatalytické účinky. Rutil je stabilní při vysokých teplotách, ukazuje slabší fotoaktivitu a je primárně používán pro funkční povlaky v optice, fotonice, mikroelektronice, apod.

Oxid titaničitý, který má strukturu anatasu, vykazuje vyšší fotokatalytickou aktivitu než ostatní formy TiO_2 . Jedna z příčin spočívá v rozdílech struktur energetických pásů. Energie zakázaného pásu pro polovodič určuje minimální energii světla požadovanou k tomu, aby bylo možné vybudit elektrony z valenčního pásu do pásu vodivostního. Pro oxid titaničitý ve formě anatasu je tato energie 3,2 eV, což odpovídá UV světlu o vlnové délce 388 nm, zatímco energie zakázaného pásu

pro formu rutilu je $3,0 \text{ eV} \sim \lambda = 413 \text{ nm}$. V technické terminologii označuje energie zakázaného pásu pro polovodič minimum energie potřebné k přeskoku elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního, což může vyvolat vznik elektrické vodivosti (fotokonduktivity). Ve valenčním pásu vznikají tzv. „díry“, které jsou způsobeny nepřítomností elektronů. Tyto díry mohou reagovat s vodou a vytvořit tak vysoce reaktivní hydroxylový radikál ($\text{OH}\cdot$). Díry i hydroxylové radikály jsou velmi silná oxidační činidla (Obr. 25).



Obr. 25: Fotokatalýza TiO_2

Tenké vrstvy TiO_2 mají zejména potenciál díky svým specifickým vlastnostem jako je chemická stabilita, vysoký index lomu, vysoká dielektrická konstanta a transparentnost ve viditelné oblasti spektra, které umožňují jejich použití v mnoha aplikacích: optické komponenty, optoelektronické senzory, fotokatalyzátory, solární články a také výrobu fotonických struktur pro viditelné světlo [43], [44], [45].

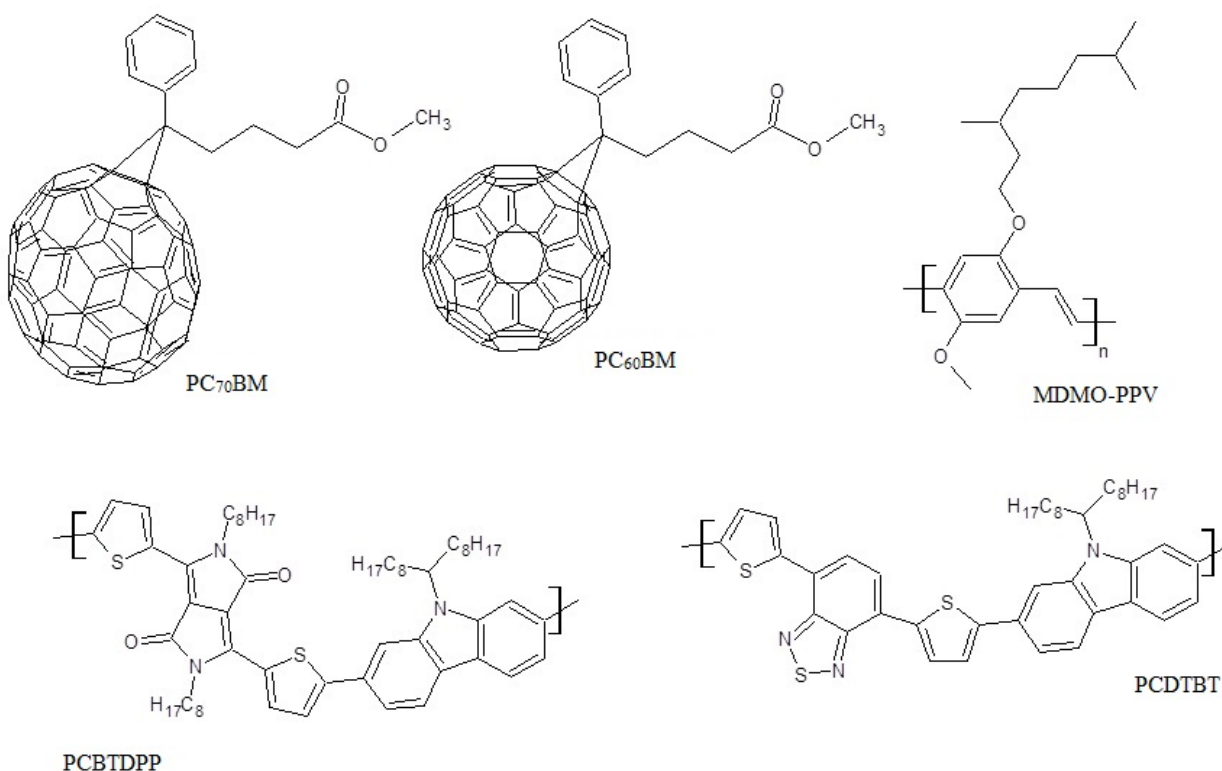
4.3.2 Nové organické materiály

V této práci jsou zkoumány π -konjugované polymery (viz Tabulka 2) a jejich směsi jako materiály vhodné pro aktivní vrstvy solárních článků. Jako elektronové donory byly použity materiály: MDMO-PPV, který byl použit jako referenční materiál pro optická měření; PCDTBT a materiál PCBDTPP, jenž jsou kopolymerem tvořeným střídajícími se jednotkami elektronového donoru (karbazol) a akceptoru (benzothiadizol), což vede ke zvýšení pohyblivosti náboje a snížení zakázaného pásu [46]. Tyto materiály byly vybrány díky jejich širokému spektru optických a elektrických vlastností. Zejména jsou zajímavé z hlediska aplikace v organické fotovoltice, kdy podle rakouského vědce Shaheen a spol. [47] účinnost MDMO-PPV spolu s fulerenem PC_{60}BM je 2,5%. PCDTBT: PC_{60}BM dle kanadského vědce Blouin a spol. [48] má účinnost 3,6% a vědci z Kalifornie v čele s vědcem Huo [49] zjistili účinnost PCBDTPP: PC_{60}BM okolo 1,6%. Důležité pro modelování optimální struktury více vrstevných systémů jsou jejich optické vlastnosti, které dosud nebyly nikde publikovány, a proto je na tyto materiály zaměřena i tato práce. Aktivní vrstva solárních článků je tvořena směsí elektron donorního a elektron akceptorního materiálu, které tvoří objemový heteropřechod. Jako elektronový akceptor byly použity deriváty fulerenu PCBM a $\text{toPC}_{60}\text{BM}$ a PC_{70}BM . Tyto materiály lze chemicky modifikovat a tím dosáhnout lepší

rozpuštnosti v organických rozpouštědlech pro přípravu jejich vrstev tiskovými metodami z roztoku. [15], [16], (Obr. 26).

Tabulka 2: Chemický název studovaných materiálů

Materiál	Chemický vzorec
MDMO-PPV	poly[2-metoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-fenylvinylem]
PCDTBT	poly[N-9'-heptadekanyl-2,7-karbazol- <i>alt</i> -5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]
PCBTDP	poly[N-9-heptadekanyl-2,7-karbazol- <i>alt</i> -3,6-bis(thiofen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4]pyrrol-1,4-dion]
PC ₆₀ BM	[6,6]-fenyl-C ₆₁ -methylester kyseliny máselné
PC ₇₀ BM	[6,6]-fenyl-C ₇₁ -methylester kyseliny máselné



Obr. 26: Organické materiály

Materiály *p*-typu (PCBTDP, PCDTBT, MDMO-PPV) jsou donory elektronů s děrovou vodivostí, kdy poloha HOMO hladiny leží přibližně mezi 4,9 – 5,5 eV. Stabilita *n*-typových (PC₇₀BM a PC₆₀BM) organických polovodičů na vzduchu je řízena elektronovou afinitou neboli polohou LUMO hladiny neutrálního polovodiče. Vyznačují se jako akceptory elektronů s elektronovou vodivostí. Energie orbitalů jednotlivých materiálů je znázorněna v tabulce (Tabulka 3), [50], [51], [52].

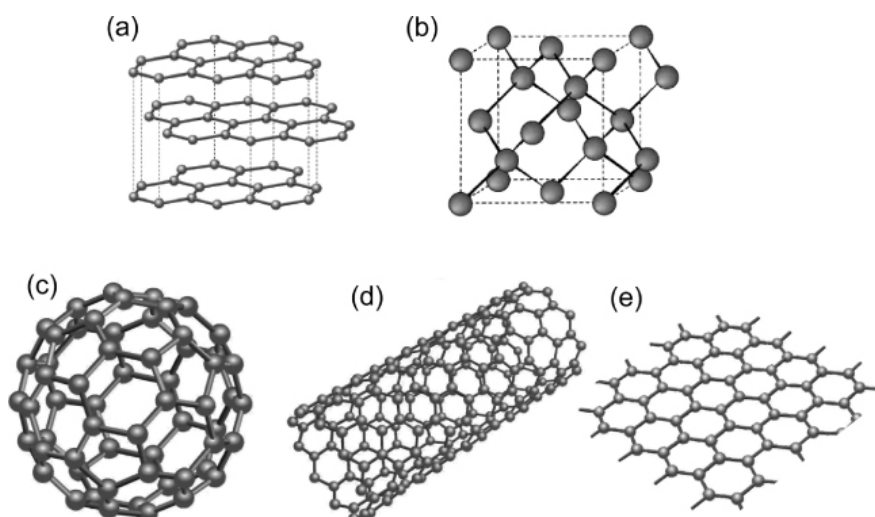
Tabulka 3: Energie orbitalu daných materiálů

Materiály		HOMO [eV] (nejvyšší obsazený molekulový orbital)	LUMO [eV] (nejnižší neobsazený molekulový orbital)
p-typ	PCBTDP	5,4	3,9
	PCDTBT	5,5	3,6
	MDMO-PPV	5,2	3,1
n-typ	PC ₆₀ BM	6,1	4,4
	PC ₇₀ BM	6,0	4,3

Stanovení optických konstant [53] je důležité pro srovnání vlastností různých materiálů např. ve světlo emitujících diodách (OLED) a organické fotovoltaike [54]. Na základě těchto vlastností lze snadno upravit optoelektronické vlastnosti polovodičových parametrů podle chemické substituce.

4.3.3 Grafen oxid

Krystalové modifikace čistého uhlíku se od sebe liší svoji krystalovou mřížkou (znázorněno na Obr. 27) a sp hybridizací [55].

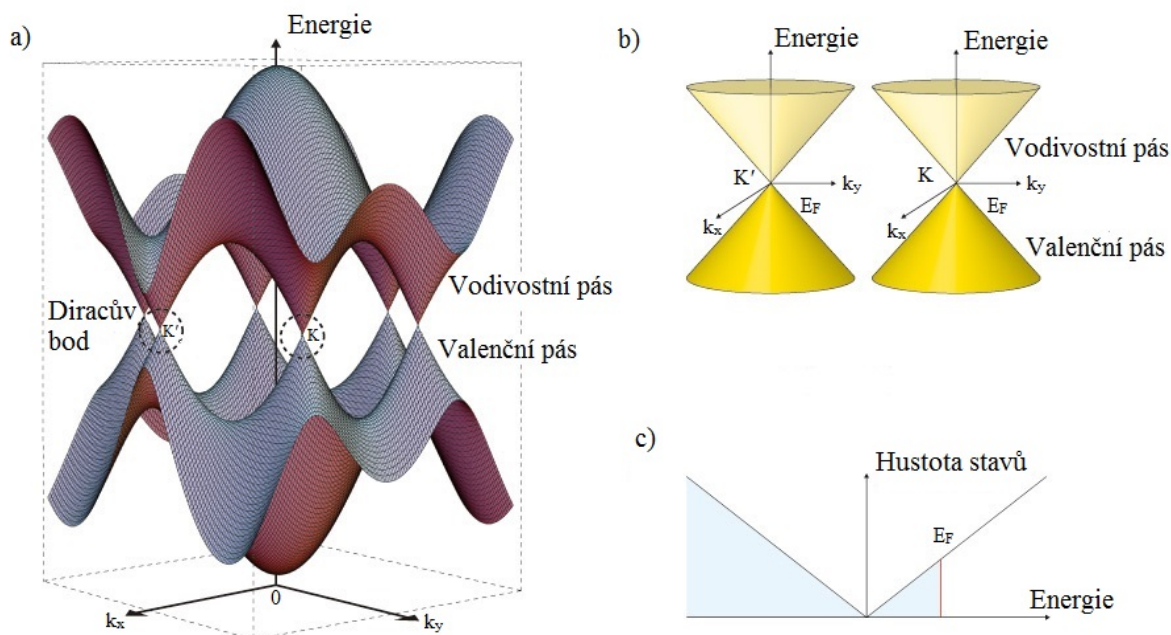


Obr. 27: Alotropie uhlíku existují v různých krystalových formách: (a) **grafit**; (b) **diamant**; nové uhlíkové alotropie (c) **Fulleren** (C₆₀); (d) **uhlíková nanotrubička** a (e) **grafen** [56].

Grafen je dvojrozměrný (2D) atomový krystal, který se skládá z atomů uhlíku uspořádaných do hexagonální mřížky. Tento materiál byl poprvé izolován v roce 2003 [57] Andrejem K. Geimem a Konstantinem S. Novoselovem z Manchesterské univerzity (za tento objev získali oba vědci Nobelovu cenu za fyziku pro rok 2010), a okamžitě se stal potenciálním kandidátem pro elektronické aplikace [58], [59].

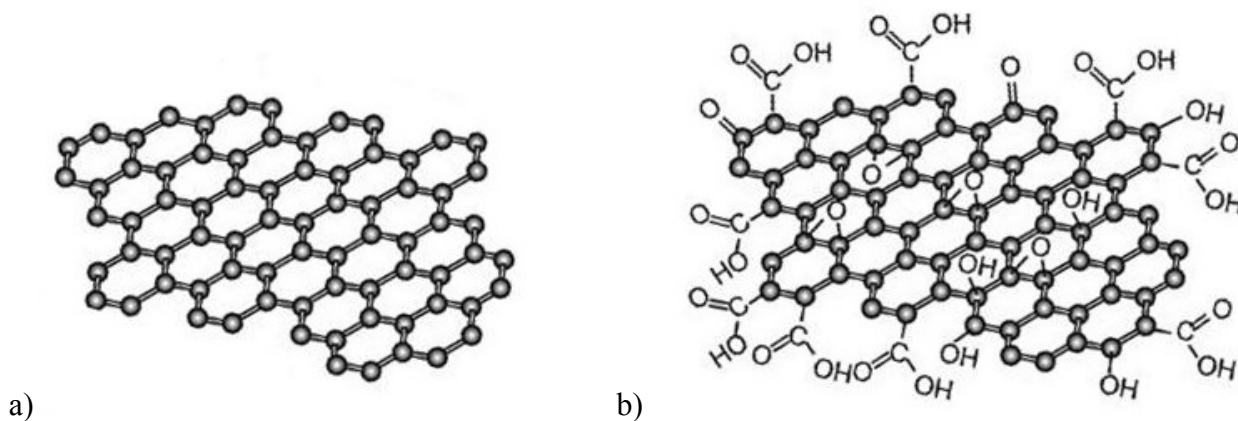
Grafen je velmi zajímavý svou pásovou strukturou, která souvisí s mobilitou náboje a vysokou absorpcí světla 2,3 %. Tyto vlastnosti jsou způsobeny sp^2 konfigurací valenčních elektronů. Tuto strukturu popisuje model (Obr. 28), jenž znázorňuje symetrii mezi vodivostním a valenčním pásem vzhledem k Fermiho hladině v 0 eV, který se obvykle nazývá Diracův bod. V grafenu lze měnit typ vodivosti a to buď snížením, nebo zvýšením polohy Fermiho hladiny. Zvýšením hladiny

dochází k n -dopování a tím získáváme elektronovou vodivost, zatímco snížením Fermiho hladiny dochází k p -dopování tedy děrové vodivosti. Nejmenší vodivost je pak právě v Diracově bodě.



Obr. 28: a) Nízkoenergetická část elektronové pásové struktury grafenu. Energetické pásma v blízkosti Fermiho hladiny v grafenu. Valenční a vodivostní pás v bodech K a K'. (b) konické energie pásy v blízkosti K a body K'. (c) hustota stavů v blízkosti Fermiho hladiny s Fermiho energií E_F [59].

Grafen oxid (GO) je jedna vrstva atomů uhlíku (grafenu), na které jsou vlivem oxidační reakce navázány různé funkční skupiny kyslíku obsahující karbonyl, karboxyl a hydroxylové skupiny (viz. Obr. 29), [60].



Obr. 29: a) grafen; b) grafen oxid

Jednou z výhod oxidu grafenu je jeho snadná dispergovatelnost ve vodě a jiných organických rozpouštědlech, v důsledku přítomnosti funkční skupiny kyslíku, což je důležité pro jeho snadné a jednoduché zpracování. Na druhé straně, pokud jde o elektrickou vodivost oxidu grafenu je často popisován jako elektrický izolant.

Nepochybně, jednou z nejdůležitějších reakcí GO je redukce za tvorby redukovaného grafenu oxidu (rGO), přičemž dochází k částečné obnově vodivosti (nedochází k úplné eliminaci oxidovaných funkčních skupin, proto je vodivost menší než u původního grafenu). Existuje několik způsobů redukce GO, a to např. chemická pomocí hydrazinu [61], [62], termická [61] či UV redukce [63].

Jednou z možných aplikací založených na rGO transparentních vodičů jsou elektrody pro fotovoltaiické zařízení (náhrada za ITO). Důležitým kritériem pro nahrazení ITO v takovémto zařízení je výstupní práce materiálu, která je vyšší, než ITO. Výstupní práce grafenu je 4,5 eV vzhledem k ITO, které má 4,0 až 4,5 eV [64]. Jedinečné vlastnosti (optické i elektronické) tohoto materiálu by mohly být použity jako transparentní a flexibilní elektronický materiál pro fotovoltaiické aplikace [65], [66], [67].

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou prezentovány výsledky experimentů, které se zabývají optickými vlastnostmi materiálů vhodných pro elektronické aplikace. Jsou zde uvedeny konkrétní depoziční podmínky, základní vlastnosti a především výsledky charakterizace pomocí elipsometrie a interpretace výsledků.

Tyto výsledky jsou uvedeny ve třech částech:

1. optická studie TiO_2 vrstev – komplexní studie optických vlastností tištěných vrstev určených pro fotokatalytické aplikace. Nicméně se tyto vrstvy využívají v OPV jako pomocná elektronová transportní vrstva a výsledky jsou tak užitečné pro obě aplikace.
2. nové organické materiály – na základě těchto poznatků byly navrženy organické solární články. Optické vlastnosti posloužily k modelování optimální struktury vícevrstvého systému, kterými jsou OPV tvořeny a které nebyly do téhle doby nikde publikovány.
3. grafen oxid – tento poslední úsek prezentuje výsledky zaměřené na redukci grafen oxidu a tím získání transparentní elektrody pro fotovoltaické články.

5.1 OXID TITANIČITÝ

Nanostrukturní micelární vrstvy TiO_2 byly připraveny inkoustovým tiskem (tiskárna Fujifilm Dimatix 2831), již dříve optimalizovaného solu [68] na sodnovápenatém skle (25×75 mm), obvykle používaném pro mikroskopii jako tzv. podložní sklíčko. Optimální tiskové podmínky byly definovány pomocí tvaru napěťového impulsu Dimatix Model fluid 2, budicího napětí 20 V, teploty trysek 30°C , teploty substrátu 40°C , a vzdálenosti jednotlivých trysek $20\ \mu\text{m}$. Veškeré interakce se substrátem a případné nečistoty byly kontrolovány optickým mikroskopem. Tisk byl několikrát opakován způsobem tzv. stupňového klínu skládajícího se z pěti čtverců o velikosti 10×10 mm, s postupně se zvyšujícím počtem vrstev, které byly vytištěny na jedno podložní sklíčko. Bylo vytvořeno 5 paralelních vzorků označených jako A, B, C, D, a E, všechny tištěné přesně stejným způsobem. Vzorky byly kalcinovány/temperovány při různých teplotách (viz. Tabulka 4), kdy tepelné zpracování bylo 4 hodiny.

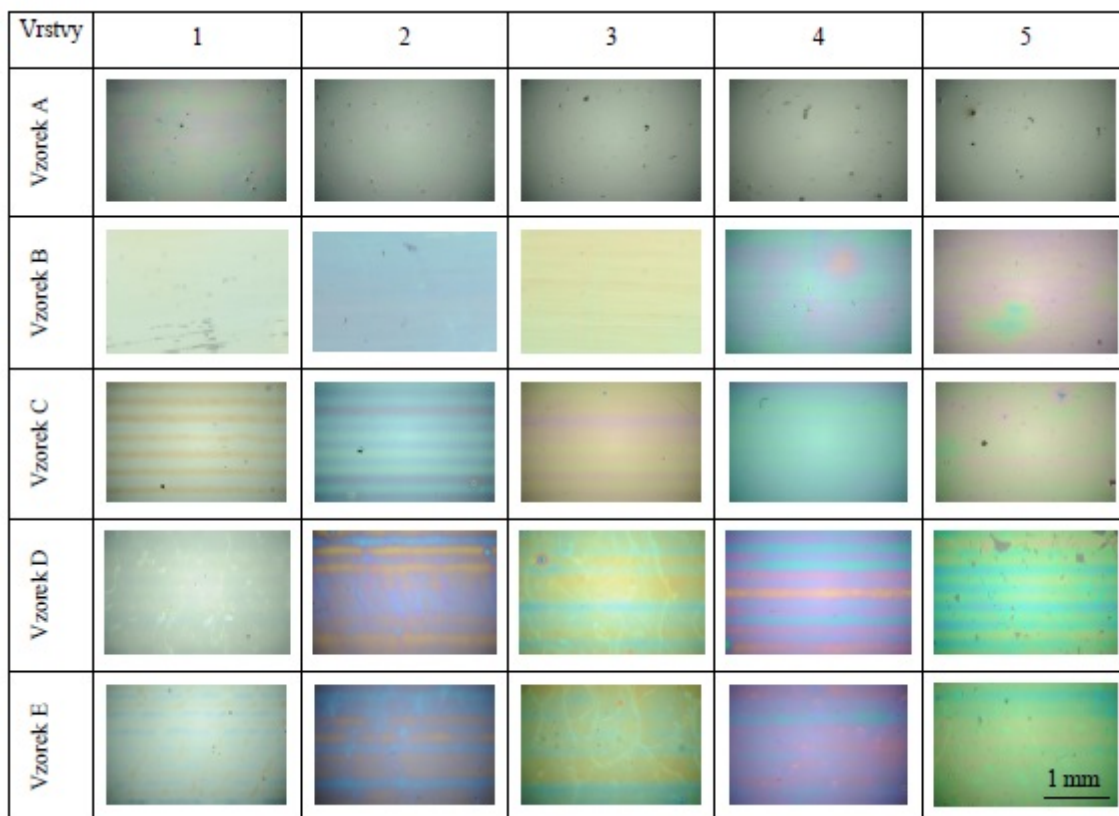
Tabulka 4: Charakteristika tenkých vrstev TiO_2 připravených sol-gel metodou

Vzorek	Teplota ($^\circ\text{C}$)	Krystalická fáze (Ramanova spektroskopie)
A	200	Nekompletní mineralizace/krystalizace
B	300	
C	400	Amorfní fáze
D	500	Anatas
E	600	Anatas

Pro měření optických spekter byl použit spektroskopický elipsometr UVISEL 2, firmy Jobin Yvon. Pod úhlem 70° probíhalo měření závislostí elipsometrických úhlů Ψ a Δ na vlnové délce. Uspořádání elipsometru bylo následující (více v kapitole 3): xenonová lampa (spektrální rozsah 1,5 – 5,5 eV)/ polarizátor / modulátor / vzorek / analyzátor / monochromátor a detektor (fotonásobič). Experimentální elipsometrické úhly Ψ a Δ jsou měřítkem změny polarizace vlny dopadajícího světla, které se odráží v různých rozhraních v profilu vrstvy. Účelem je stanovení optické konstanty, tloušťky vrstvy a drsnosti povrchu [69]. V tomto případě se model (Obr. 38)

skládá ze skleněného substrátu, vrstvy TiO_2 a povrchové vrstvy 50% TiO_2 : 50% voidu, která simuluje drsnost povrchu, a je přidána pro zlepšení přesnosti modelování. Použitý model „New Amorphous“ je založen na Forouhi-Bloomer formulaci, kde absorpční koeficient je dán rovnicí (81) a indexem lomu daným rovnicí (82) (více v kapitole 3.2.4).

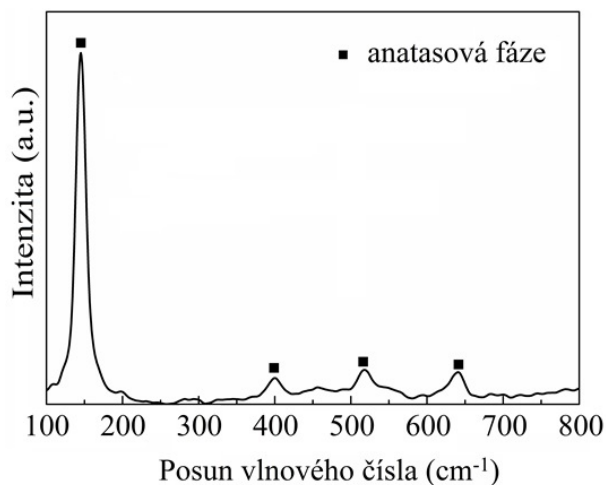
Vzhledem k tomu, že tištěné vrstvy TiO_2 a skleněné substráty jsou transparentní, je důležité potlačit odraz na zadní straně skleněných substrátů [70]. Tyto nežádoucí odrazy by měly být zohledněny v uspořádání modelu a jeho následného fitu. Alternativně lze odrazy potlačit mechanickou úpravou spodní strany substrátu a to broušením nebo použitím nepropustné černé barvy jako je např. fix.



Obr. 30: Mikroskopické zobrazení vrstev TiO_2 pomocí optické mikroskopie. Matice znázorňuje všechny studované vzorky uspořádané v závislosti na teplotě zpracování (řádky, soubory vzorků A-E), a v závislosti na počtu tištěných vrstev (sloupce, vrstvy 1-5). V tomto zvětšení odpovídá zorné pole každé fotografie ploše $3137 \mu\text{m} \times 2083 \mu\text{m}$.

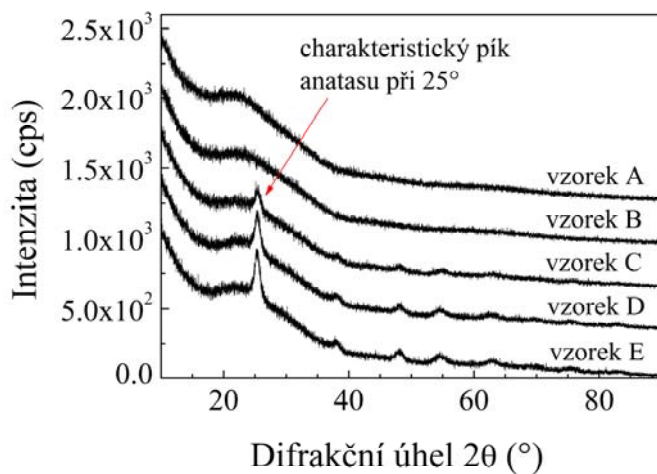
Na některých vzorcích (Obr. 30) lze pozorovat mírný artefakt pruhování, který vzniká v důsledku nedokonalého přilnutí materiálu na substrát během procesu tisku. Nicméně, vzorky série A mají odlišný vizuální vzhled oproti ostatním sériím. Bylo zhodnoceno, že kalcinace při teplotě 200°C není dostatečná pro úplnou mineralizaci solu a TiO_2 krystalizace. Proto tato série byla vynechána z dalšího elipsometrického měření (viz další diskuse o XRD vzorků a údaje v Tabulka 5 a Tabulka 6 o tloušťce shrnující potvrzení tohoto tvrzení).

Pro potvrzení krystalové fáze vzorků byla použita Ramanova spektroskopie (Obr. 31, Tabulka 4). Spektra potvrdila přítomnost anatasové fáze, která vykazuje hlavní píky při přibližně (635, 514, 396 a 144) cm^{-1} .



Obr. 31: Ramanova spektra

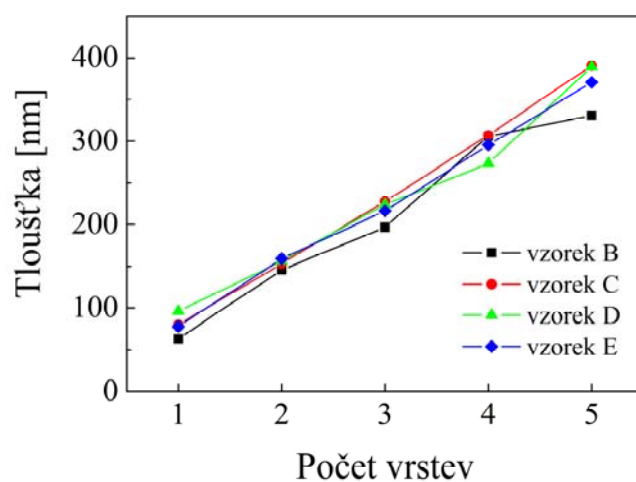
Graf (Obr. 32) ukazuje získané rentgenové difrakční spektrum (XRD) studovaných TiO_2 vrstev. Všechny difrakční píky TiO_2 potvrdily přítomnost anatasové fáze. Jak se dalo očekávat, se zvyšující se teplotou kalcinace se zlepšuje jeho krystalinita a projevuje se výraznějším difrakčním píkem kalcinovaných vzorků.



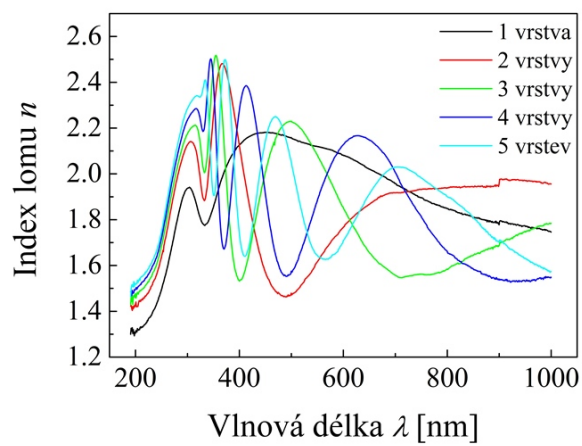
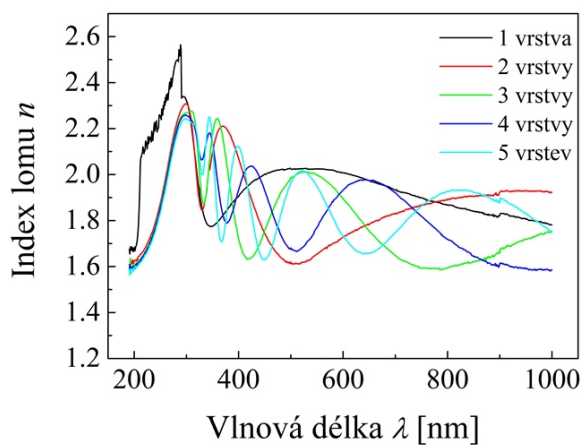
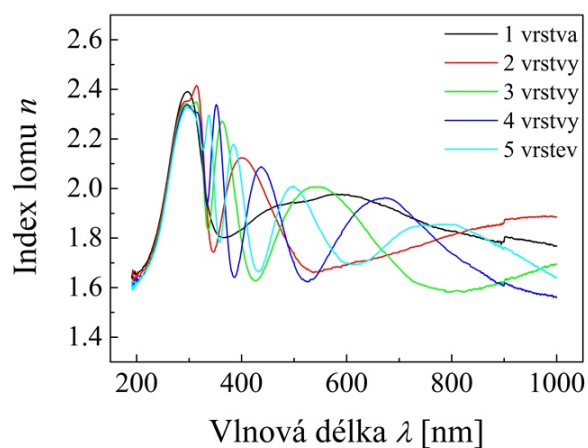
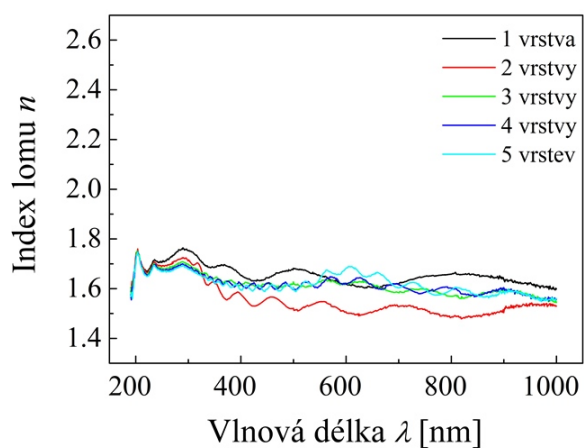
Obr. 32: XRD spektrum pro vzorky A-E

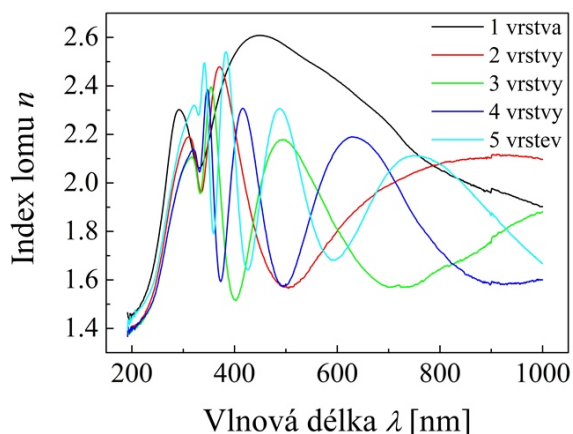
Tabulka 5: Tloušťka tenkých vrstev TiO_2 stanovená spektroskopickou elipsometrií

Vzorek	A (200°C)	B (300°C)	C (400°C)	D (500°C)	E (600°C)
Vrstva	Tloušťka [nm]				
1	465,3	89,4	97,9	63,7	56,3
2	918,3	161,9	185,6	150,5	148,1
3	1607,1	251,2	261,2	230,2	229,9
4	2296,5	318,5	331,6	294,8	298,3
5	2670,7	408,7	384,1	353,2	357,4



Obr. 33: Tloušťka vrstev





Obr. 34: Elipsometrická data pro vzorky A, B, C, D a E

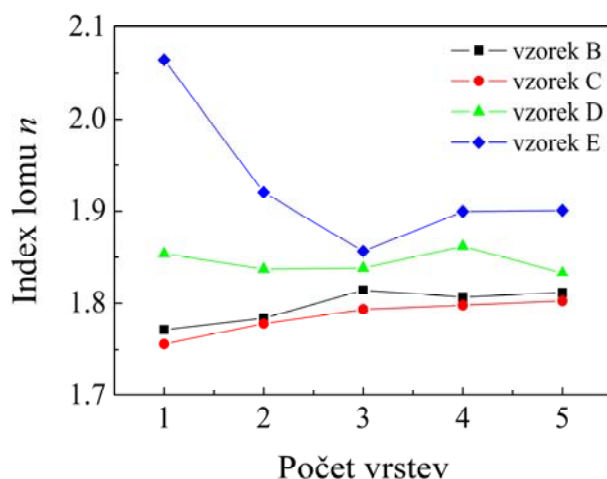
Obr. 34 znázorňuje elipsometrické údaje vyjádřeny komplexním indexem lomu všech vrstev. Můžeme zde pozorovat mírně zvlněná spektra, která představují interferenci a různé tloušťky. Vzorek A nebylo možné vyhodnotit kvůli vysoké krystalizaci.

Zpočátku byla elipsometrická spektra analyzována na základě nejjednoduššího disperzního modelu sestávajícího se ze skla/vrstev TiO_2 (Obr. 35). Hodnoty elipsometrických tloušťek vrstev získaných pomocí fitu tohoto jednoduchého modelu souhlasí s výsledky získanými za použití mechanického profilometru, s výjimkou nejtlustšího vzorku, kde byla pozorována odchylka 23%. Výsledky obou metod pro všechny analyzované vzorky (vrstvy 1 – 5), jsou uvedeny v Tabulka 5 pro elipsometrii a Tabulka 6 pro profilometrii.

Vrstva: TiO_2
Substrát: Sklo

Obr. 35: Jednoduchý elipsometrický model

Z Obr. 36 vyplývají podstatné rozdíly mezi publikovanými výsledky pro optické konstanty TiO_2 a výsledky, které byly získány pomocí jednoduchého modelu. Například, dříve uváděné hodnoty indexu lomu n (633 nm) byly pozorovány v rozmezí 2,43 – 2,50 pro anatas na substrátu zahřátém na 250 °C [71].

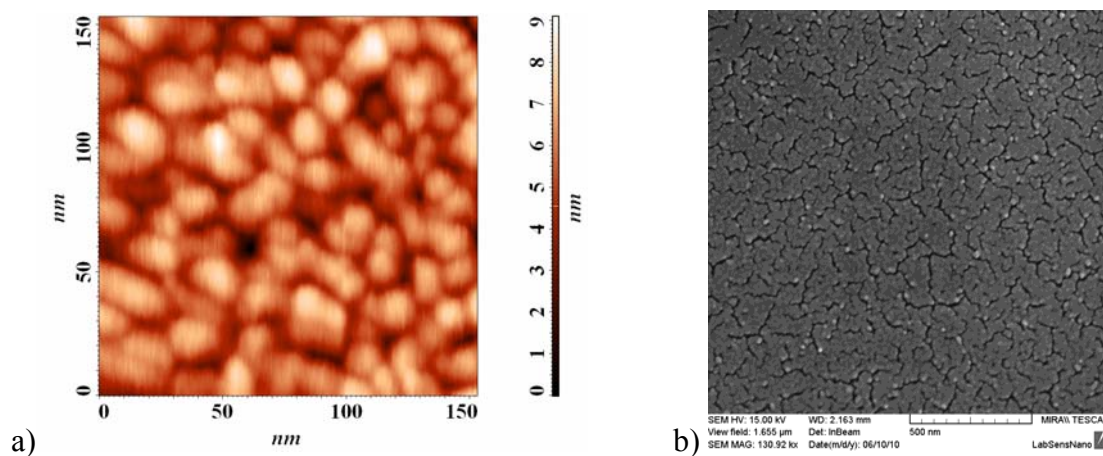


Obr. 36: Index lomu na studovaných vzorcích každé z vrstev na vlnové délce 590 nm po nafitování

Tabulka 6: Tloušťka tenkých vrstev TiO_2 stanovená mechanickým profilometrem

Vzorek	A (200°C)	B (300°C)	C (400°C)	D (500°C)	E (600°C)
Vrstva	Tloušťka [nm]				
1	288,9	63,3	80,0	96,0	77,9
2	542,2	145,8	153,4	156,5	159,1
3	894,1	196,7	227,5	223,8	216,0
4	1025,6	305,8	307,1	273,1	295,3
5	1752,0	331,0	390,7	389,4	370,6

Vzhledem k tomu, že se dříve ukázalo, že krystalická fáze anatasu je přítomna ve vrstvách kalcinovaných při 400 – 500 °C [68], ale hodnota vypočtených indexů lomů, není v souladu s optickými parametry pro TiO_2 , je třeba přistoupit ke složitějšímu modelu fitování experimentálních dat (Obr. 38). V prvním případě bylo chybou, že se nejednalo o 100% čistý materiál, ale jednalo se o směs voidů a TiO_2 což lze vidět i na nehomogenitě ve struktuře (Obr. 37). Obr. 37 ukazuje záznamy SEM a AFM povrchové vrstvy, jasně znázorňující globulární micelární struktury známé z předchozích studií tohoto typu titaničitých vrstev [72].

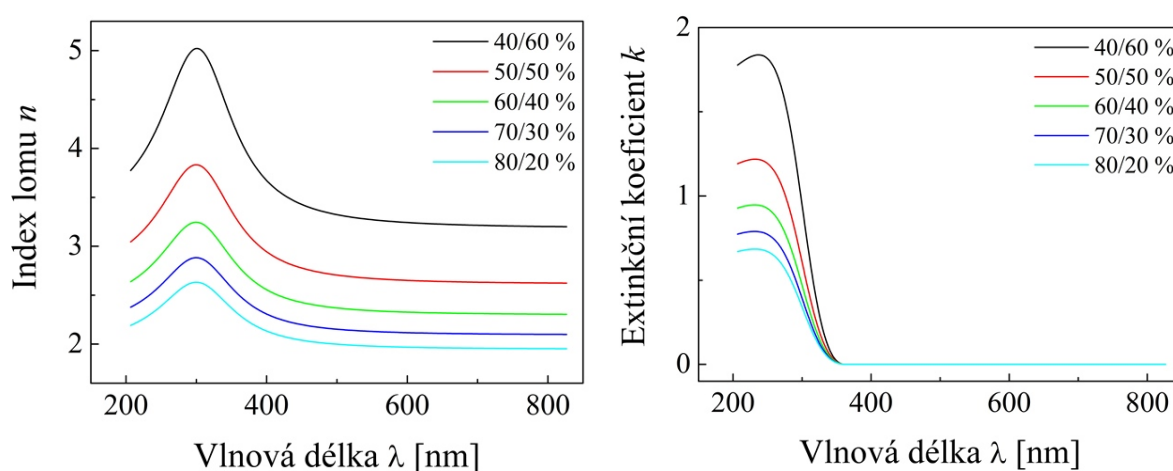


Obr. 37: a) SEM a b) AFM skeny tištěných vrstev TiO_2

50% TiO ₂	50% void
Vrstva: TiO ₂ – micelární struktura	
Substrát: Sklo	

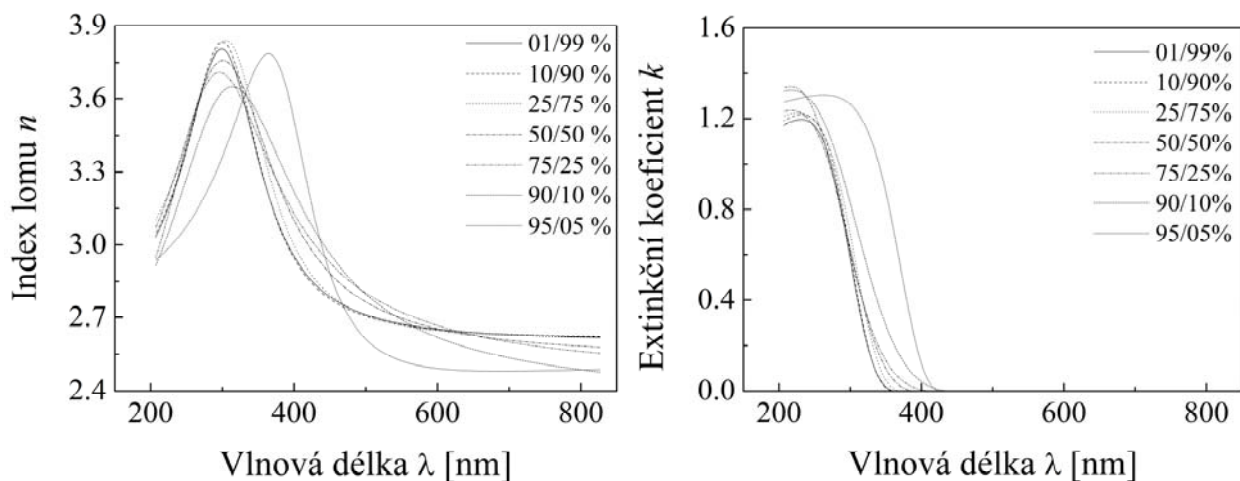
Obr. 38: Složitý elipsometrický model

Tento model (Obr. 38) byl navržen na základě prostudování snímků z elektronového mikroskopu a AFM mikroskopie, kdy povrchová topologie zřetelně poukazuje na globulární strukturu povrchu. Tento nový model se skládá ze dvou vrstev: spodní vrstvy z kompaktního TiO₂ převzatého z jednoduchého modelu a horní povrchové vrstvy sestávající z čistého TiO₂ smíchané s proměnnou frakcí voidu.



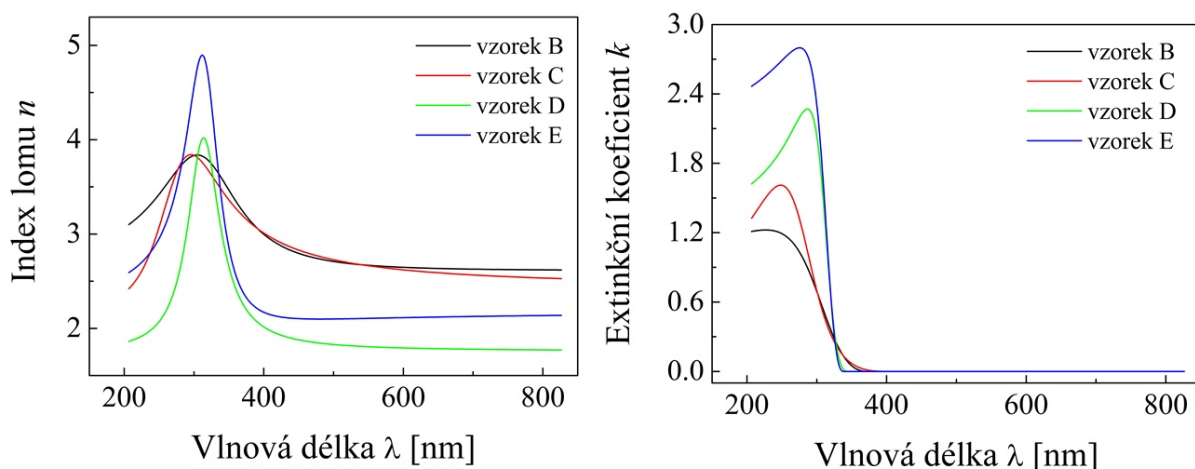
Obr. 39: Disperzní závislost indexu lomu (levý obrázek) a extinkčního koeficientu (pravý obrázek) studovaných TiO₂ vrstev s použitím vlivu množství voidu

V tomto modelu byly zkoumány dvě proměnné: poměr tloušťky obou vrstev a také poměr TiO₂ a voidu v horní vrstvě. Prvně byl studován vliv frakce voidu v horní vrstvě. Pro tyto výpočty se předpokládá, že 90% z celkové tloušťky je reprezentováno neporézním/čistým TiO₂ a 10% vytváří void (vysvětlení výběru tohoto poměru tloušťky vrstev navazuje v následujícím odstavci). Byla potvrzena očekávaná skutečnost, že hodnota frakce voidu značně ovlivňuje disperzní závislost indexu lomu na vlnové délce. Je zřejmé, že s rostoucí frakcí voidu celkový index lomu vrstev klesá. Nicméně, pokud je nahrazena pevná vrstva vrstvou skládající se z čistého materiálu a voidu, pak s rostoucí frakcí voidu by měl index lomu narůstat. Tato situace je modelována na Obr. 39 a na základě toho lze říci že jako optimální poměr lze považovat 50% frakci voidu. Větší poměr TiO₂ ku voidu snižuje disperzní závislost indexu lomu (viz Obr. 39), limitně se blíží k hodnotě disperzní závislosti micelární struktury TiO₂, naopak vyšší hodnoty voidu vůči TiO₂ jsou nereálné – představují vzduchovou vrstvu na materiálu. Poměr 50/50 % vyjadřuje strukturu s rovnoměrnou drsností.



Obr. 40: Disperzní závislost tištěných vzorků pro různé poměry tloušťek dvou podvrstev indexu lomu (levý obrázek) a extinkčního koeficientu (pravý obrázek)

Následně byla zkoušena další změna elipsometrického modelu optimalizací druhé proměnné, tedy tloušťky poměru těchto dvou vrstev. Výsledky jsou uvedeny na Obr. 40 pro vzorek B (jedna vrstva) a poměr TiO_2/void v horní vrstvě je nastaven na 50/50% z předchozí analýzy. Z grafu je zřejmé, že poměr tloušťek vrstev nemá vliv na hodnotu indexu lomu. Dále je vidět, že zvolený poměr tloušťek spodní a horní vrstvy pro stadium vlivu voidu (90/10) % (Obr. 40) byl správný. Tato skutečnost je potvrzena i tím, že indexy lomu stanovené pro vlnovou délku 590 nm dávají v rámci statistické chyby stejné hodnoty.



Obr. 41: Výsledné hodnoty vypočítaných indexů lomu (levý obrázek) a extinkčních koeficientů (vpravo obrázek) sledovaných vzorků na jejich první vrstvě

Z grafu (Obr. 41) a Tabulka 7 lze poznamenat, že hodnota indexu lomu je pro většinu vzorků v rozmezí od 2,6 – 2,9, což odpovídá publikovaným hodnotám. Pro sérii vzorků kalcinovaných při nižších teplotách (B, C), je na místě poznamenat mírný nárůst hodnot indexu lomu s rostoucí tloušťkou vrstvy a to pravděpodobně v důsledku lepší krystalinity v tlustších vzorcích. Nicméně u série vzorků D a E, které jsou více kalcinované lze pozorovat anomální pokles hodnoty indexu lomu s klesající tloušťkou vrstvy. Očekáváme, že během kalcinace při zvýšených teplotách došlo k měknutí skla. Při difúzi materiálu dochází k difúznímu míchání, kdy byl tento jev pozorován

již dříve [73], a je známo, že má škodlivý účinek na fotokatalytickou výkonnost titaničitých vrstev, vyplývající z difúze sodíkových iontů do titaničité mřížky. Zdá se, že jedno nebo dvou vrstvé vzorky nejvíce trpí v důsledku kontaminující difúze, jež jsou srovnatelné s celkovou tloušťkou vrstvy, přičemž tlustší vzorky jsou méně citlivé, protože jen zlomek jejich tloušťky je kontaminován.

Tabulka 7: Vlastnosti indexu lomu připravených vrstev TiO₂ sol-gel metodou při vlnové délce 590 nm

Vzorky	B (300°C)	C (400 °C)	D (500°C)	E (600°C)
Vrstvy	Index lomu			
1	2,650	2,628	1,794	2,112
2	2,690	2,705	2,422	2,578
3	2,768	2,717	2,809	2,618
4	2,803	2,764	2,817	2,779
5	2,792	2,811	2,768	2,914

Shrnutí

Jedná se o komplexní studii optických vlastností natištěných TiO₂ vrstev připravených sol-gel metodou [74]. Byl studován vliv poměru tloušťky obou vrstev a účinků voidové frakce na změnu optických vlastností materiálu tenké vrstvy. Ukazuje se, že vliv voidu na vlastnosti vrstev je značný. Při 50% voidové frakce se komplexní index lomu zvýšil 1,8 krát (z hodnoty 1,7 na 2,4 pro vlnovou délku 590 nm). Na druhé straně, vliv poměru tloušťky horní a spodní vrstvy nehraje roli. Nicméně byl vybrán poměr horní vrstvy (90/10) % za předpokladu, že se jedná o nejlepší shodu mezi publikovanými a měřenými hodnotami indexu lomu TiO₂ při 590 nm.

5.2 NOVÉ ORGANICKÉ MATERIÁLY

MDMO-PPV, PCBTDP, a PC₆₀BM látky byly dodány firmou Sigma Aldrich, a PCDTBT a PC₇₀BM (99%), chemikálie byly zakoupeny od firmy Ossila [16].

Optické vlastnosti vykazují vysokou citlivost na znečišťující látky, které vyžadují pečlivou manipulaci se vzorky. Tenké vrstvy byly připraveny z roztoků pomocí rotačního nanášení (spin-coating). Obsah každého polymeru nebo polymerní směsi fullerenu v počátečních roztocích je shrnut v Tabulka 8. Tyto látky byly rozpuštěny v chlorbenzenu (bezvodý). Tenké vrstvy byly nanášeny na křemenné substráty o velikosti 1 × 1 cm. Substráty byly vyčištěny v lázni obsahující tenzid neodisher® (Miele) zředěný deionizovanou vodou (1:20 obj.). Poté byly opláchnuty deionizovanou vodou, isopropylalkoholem (p. a.), a nakonec, před nanášením chloroformem (p. a.). Vrstvy byly připraveny při otáčkách 1000 ot/min. v atmosféře dusíku v M-Braun gloveboxu (obsah H₂O < 0,1 ppm, O₂ < 0,1 ppm). Následně byly vrstvy jednotlivých materiálů ošetřeny tepelným annealingem na topné desce za následujících podmínek: PPV deriváty a jejich směsi s fullereny při 50 °C, 20 min; kopolymery a jejich směsi s fullereny na 70 °C, 20 min; a čisté fullereny při 110 °C, 10 min.

Tabulka 8: Obsah studovaných materiálů v roztocích použitých pro depozici pomocí spin-coatingu

Materiály	Obsah látek v roztocích [mg/ml]
MDMO-PPV	10
PCDTBT	4
PCBDTPP	4
MDMO-PPV:PC ₇₀ BM 1:4	10:40
MDMO-PPV:PC ₆₀ BM 1:4	10:40
PCDTBT:PC ₇₀ BM 1:4	4:16
PCDTBT:PC ₆₀ BM 1:4	4:16
PCBDTPP:PC ₆₀ BM 1:3	4:12
PCBDTPP:PC ₇₀ BM 1:3	4:12
PC ₇₀ BM	25
PC ₆₀ BM	25

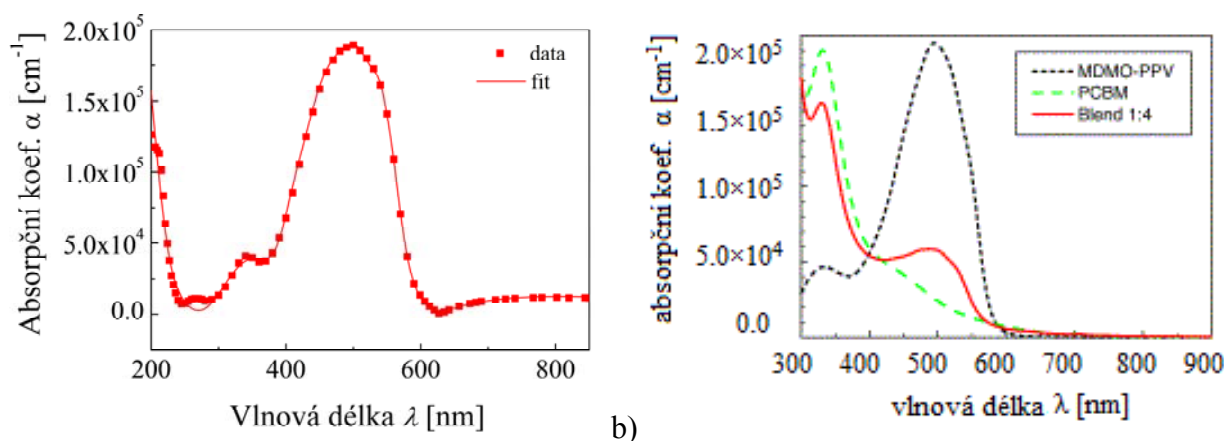
Pro měření optických spekter byl použit elipsometr UVISEL 2. Měření probíhalo pod úhlem 70°. Aktuální měření bylo provedeno na místě o velikosti 2030 × 705 μm. Elipsometrická data byla vyhodnocena pomocí softwaru DeltaPsi2 Firmy Jobin Yvon Technology.

Tloušťky vrstev byly stanoveny pomocí mechanického profilometru Dektakt XT (firmy Bruker). Použitý hrot byl o velikosti 12,5 μm a přítlak hrotu na vzorek byl o velikosti 3 mg. Měření byla zaznamenávána a vyhodnocena pomocí softwaru Vision 64.

Absorpční spektra tenkých vrstev byla charakterizována UV-VIS spektrofotometrem Varian Cary 50 (Agilent Technologies). Naměřená spektra byla zpracována pomocí softwaru CaryWinUV. Absorpční spektra byla upravena na základě kalibračního vzorku, kterým bylo čisté křemenné sklo bez deponovaných vrstev.

Model, který se skládá z následujících složek: vrstva voidu pro potlačení dolní strany odrazu, substrát z křemenného skla, a analyzovaný materiál (např. PCDTBT), slouží pro získání závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu na vlnové délce. Jako vstupní hodnoty byly vloženy některé parametry jako je např. hodnota zakázaného pásu odvozeného z UV-VIS spektra a také hodnota tloušťky vrstvy (viz Tabulka 9) určená pomocí mechanického profilometru. Je to zejména proto, aby se zjednodušil výpočet, který se v našem případě u organických materiálů skládá až ze sedmi oscilátorů a disperzního vzorce Tauc-Lorentz [75]. Množství oscilátorů je především dáno množstvím píků v absorpčním spektru materiálu a také musely být přidány kvůli zachování fyzikální podstaty daného modelu.

Jako první byl vytvořený model ověřen, na základě zkoumaných vrstev rakouským vědcem Hoppe a spol. (MDMO-PPV, PC₆₀BM a jejich 1: 4 směsi). Jak je vidět na Obr. 42, tyto fitované parametry jsou v dobré shodě s publikovanými údaji [15], [46]. Směrodatná odchylka (MSE), která kvantifikuje rozdíl mezi modelem a experimentem je < 1. Souhrnné údaje o MSE jsou uvedeny v Tabulka 10.



Obr. 42: a) Naměřené (tečky) a fitované (plná čára) data optických spekter z tenkých vrstev MDMO-PPV nanesené na křemenném substrátu b) porovnání s publikovanými výsledky vědců Hoppe a spol.[46]

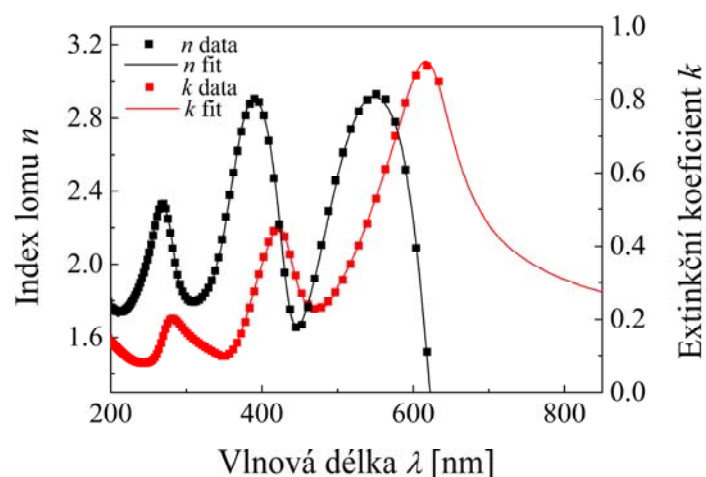
Tabulka 9: Tloušťky připravených vzorků získaných pomocí třech metod

Materiály	Profilometrie [nm]	Elipsometrie [nm]	UV/VIS/elipsometrie [nm]
MDMO-PPV	93,5 ± 2,6	92,8 ± 1,7	113,1 ± 2,1
PCDTBT	62,5 ± 0,7	47,5 ± 4,1	50,9 ± 2,3
PCBTDPP	12,6 ± 7,5	22,6 ± 18,5	17,5 ± 11,7
MDMO-PPV:PC ₇₀ BM	260,0 ± 8,9	257,8 ± 6,5	253,3 ± 7,5
MDMO-PPV:PC ₆₀ BM	129,6 ± 8,6	135,2 ± 0,3	78,9 ± 4,1
PCDTBT:PC ₇₀ BM	51,7 ± 5,6	32,7 ± 8,5	33,7 ± 7,0
PCDTBT:PC ₆₀ BM	54,0 ± 2,8	36,1 ± 7,5	31,9 ± 5,1
PCBTDPP:PC ₆₀ BM	50,3 ± 2,3	31,6 ± 6,9	25,7 ± 4,6
PCBTDPP:PC ₇₀ BM	49,3 ± 3,5	36,0 ± 8,5	25,9 ± 5,8
PC ₇₀ BM	40,7 ± 11,5	26,5 ± 7,8	19,1 ± 9,7
PC ₆₀ BM	30,0 ± 7,1	26,5 ± 6,4	25,4 ± 6,7

Tabulka 10: Střední kvadratická odchylka připravených materiálů

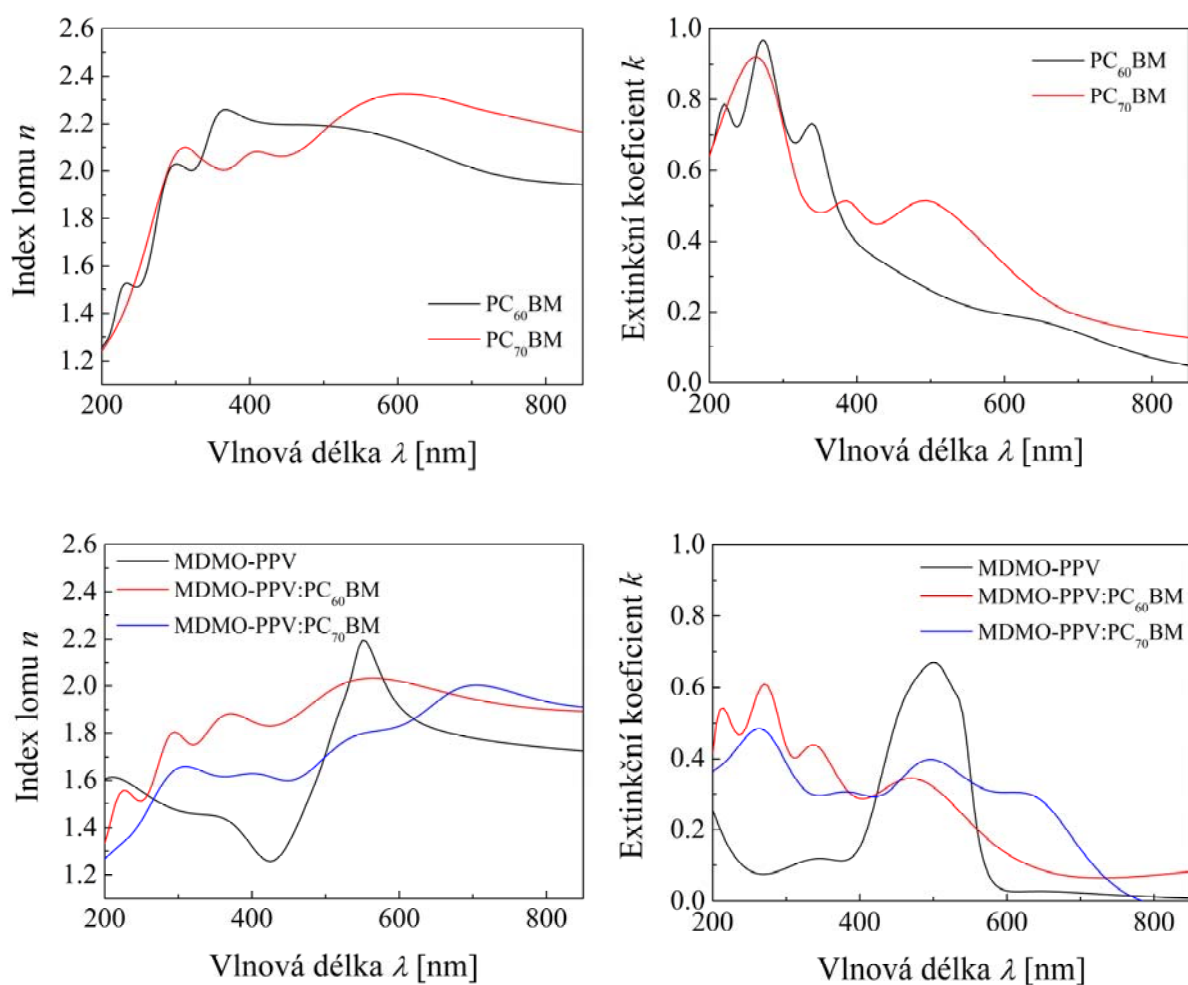
Materiály	MSE
MDMO-PPV	0,5
PCDTBT	1,5
PCBTDPP	1,9
MDMO-PPV:PC ₇₀ BM	0,2
MDMO-PPV:PC ₆₀ BM	0,3
PCDTBT:PC ₇₀ BM	4,9
PCDTBT:PC ₆₀ BM	4,1
PCBTDPP:PC ₇₀ BM	4,4
PCBTDPP:PC ₆₀ BM	4,5
PC ₇₀ BM	6,1
PC ₆₀ BM	5,4

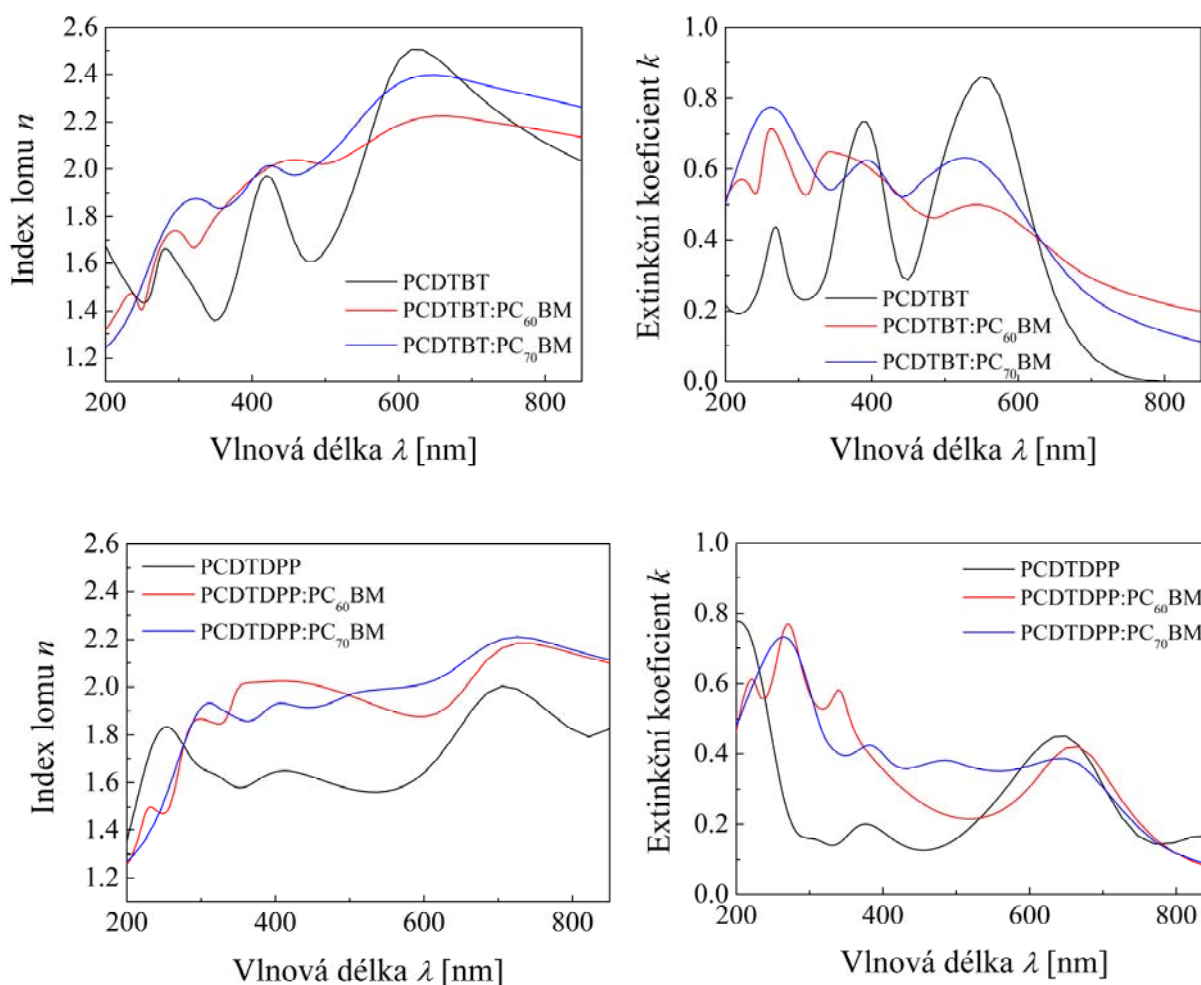
Na Obr. 43 jsou znázorněna zpracovaná optická spektra tenké vrstvy PCDTBT z elipsometrického měření. Je zde vidět, že experimentální data (tečky) se shodují s daty modelovými (plná čára) a že výsledný optický model si zachoval fyzikální podstatu (absorpční koeficient $k > 0$, reálná část indexu lomu $n < 10$).



Obr. 43: Naměřené (tečky) a fitované (plná čára) data optických spekter z tenkých vrstev PCDTBT nanesené na křemenném substrátu

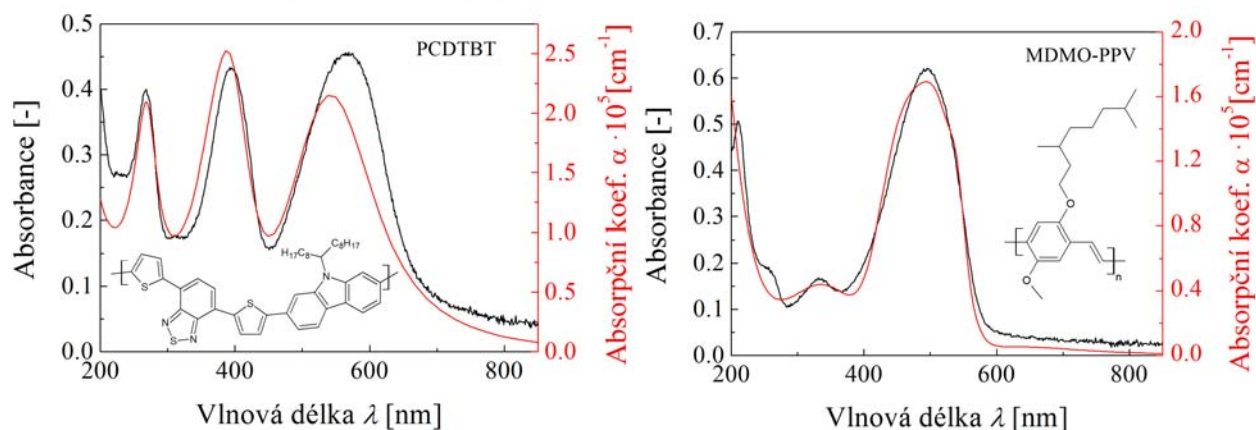
Následující grafy (Obr. 44) shrnují všechny zjištěné indexy lomu (obrázek vlevo) a extinkční koeficienty (obrázek vpravo), a také ukazují spektra studovaných polymerních vrstev (čistě materiály a jejich směsi), získaných pomocí spektroskopické elipsometrie.

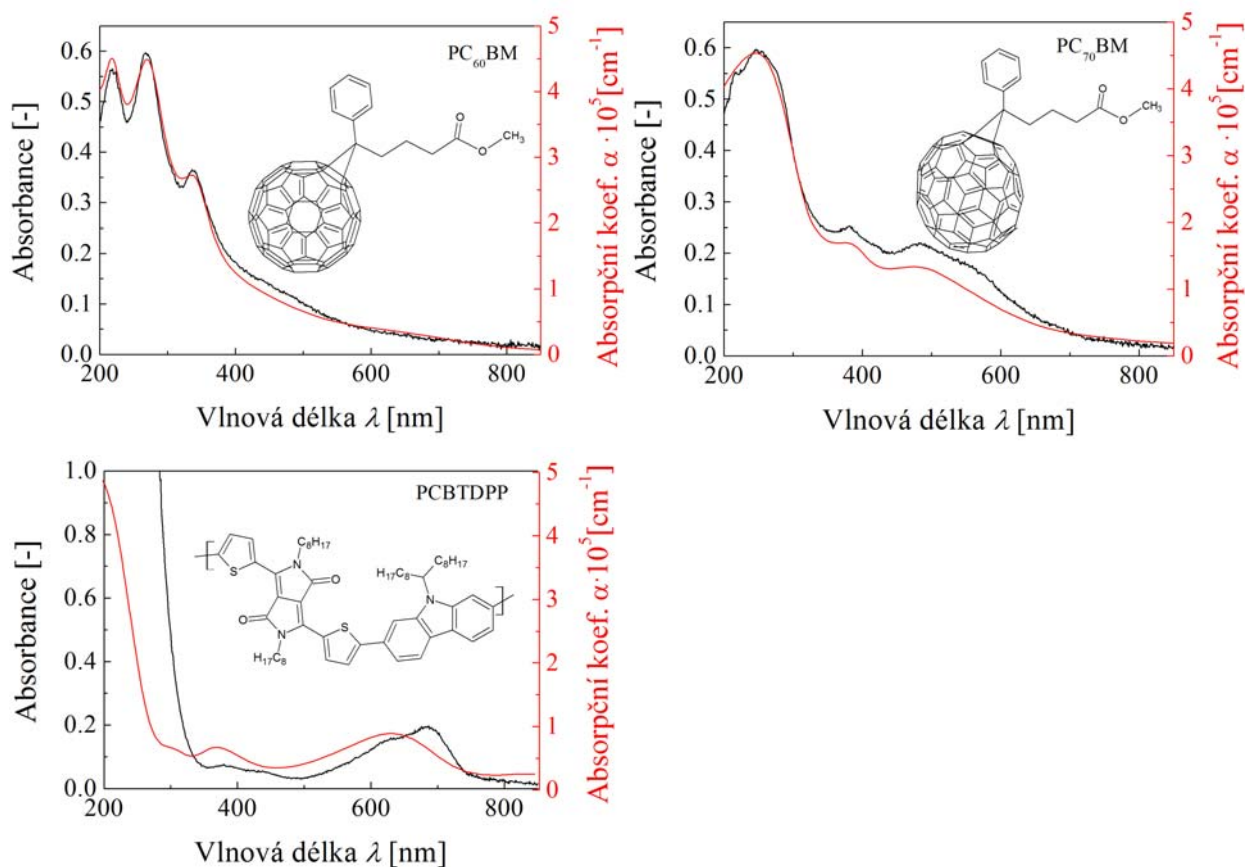




Obr. 44: Disperzní závislosti indexů lomu (obrázek vlevo) a extinkčních koeficientů (obrázek vpravo) v závislosti na vlnové délce; Měření bylo provedeno pro čisté polymerní materiály tenkých vrstev a jejich směsi za použití spektroskopické elipsometrie

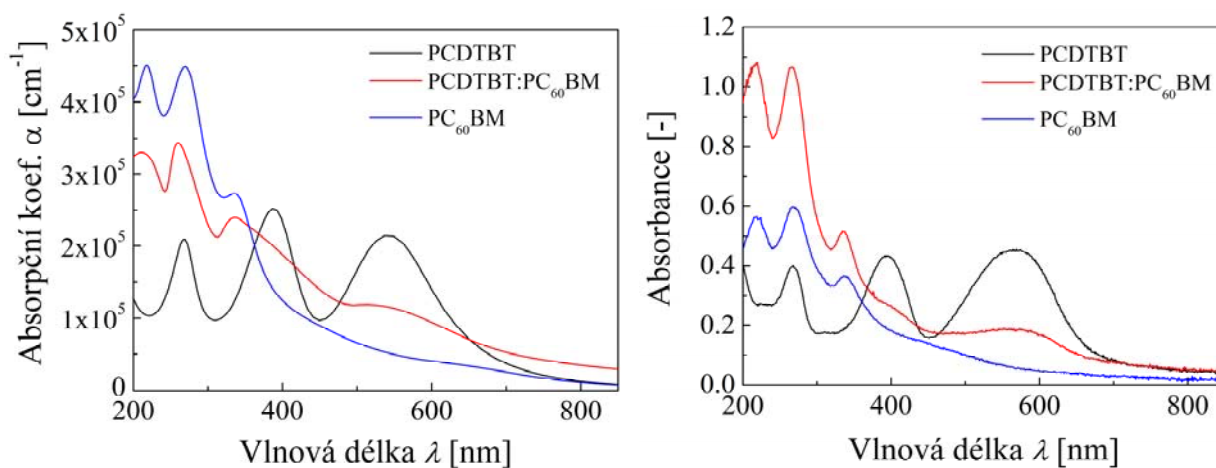
Spektra absorpčních koeficientů byla porovnána s tvary absorpčních spekter získaných pomocí UV-VIS spektrofotometrie. Obr. 45 ukazuje grafické znázornění spekter čistých materiálů bez směsí a Obr. 46 znázorňuje spektra vybraných směsí. Jsou zde rozdíly ve tvarech spekter, které jsou dány především nejistotou měření experimentálních dat a nehomogenitou vrstev. Další významné kontrasty spekter jsou v případě směsí.

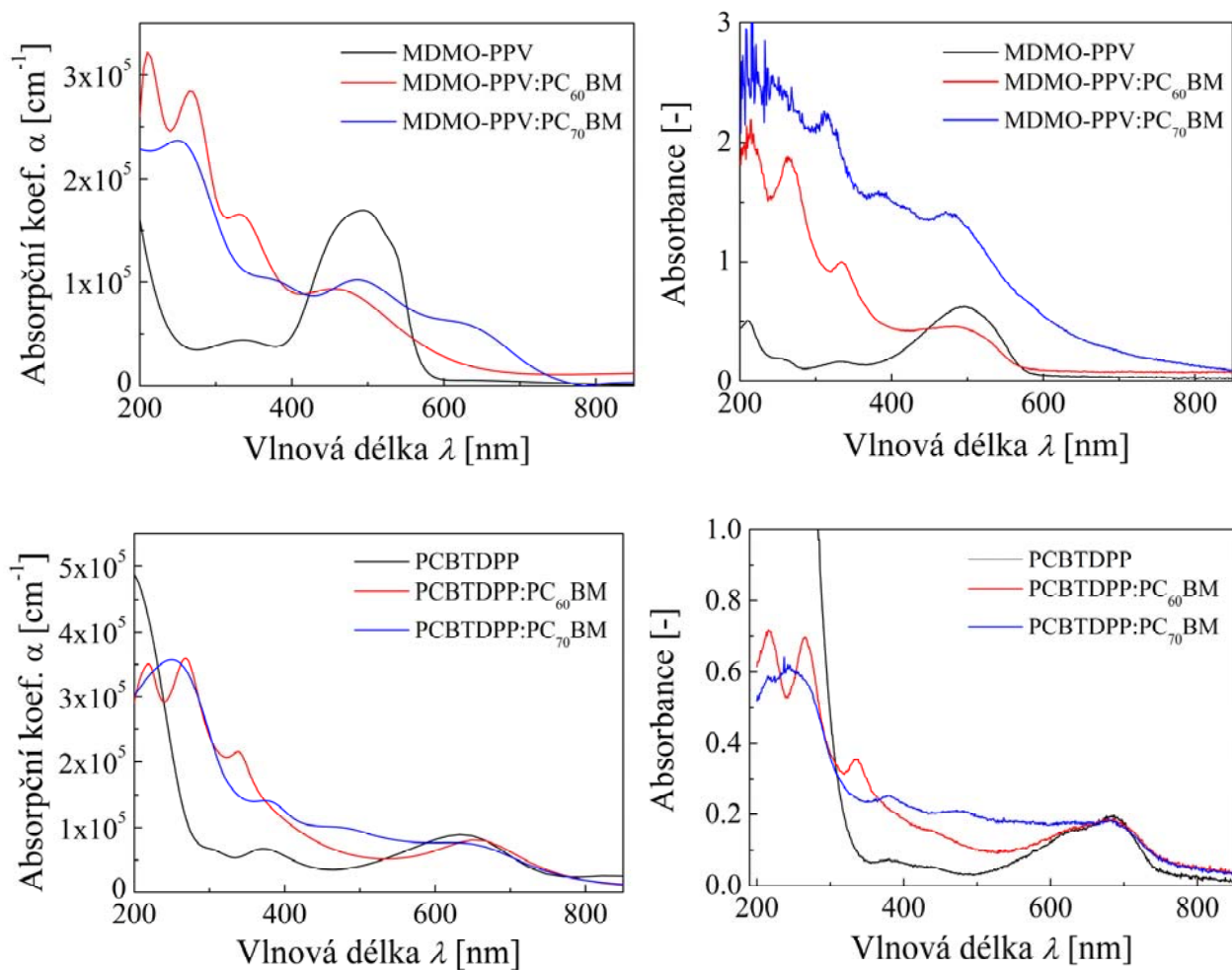




Obr. 45: Srovnání absorpcií spektr čistých polymerních vrstev získaných pomocí UV-VIS spektroskopie (levá osa) a absorpcií koeficientů stanovených pomocí elipsometrie (pravá osa)

Informace o optických vlastnostech polymerních směsí s fullereny jsou nezbytné pro modelování OSC zařízení [76], [77] a pro stanovení jejich vnitřní kvantové účinnosti (IQE) fotogenerace světla [78], [79], [80].





Obr. 46: Absorpční spektra tenkých vrstev čistých polymerů a jejich směsí: Spektra byly získány elipsometrií (levý obrázek) a UV-VIS absorpční spektroskopií (vpravo na obrázku)

Kromě analýzy optických vlastností pro potenciální aplikaci polymerů je také důležité měření tloušťky (spektrální závislost komplexního indexu lomu). Tloušťka má vliv na odvod účinnosti odvodu vygenerovaného náboje a množství absorbovaných fotonů. [81]. Tloušťka byla stanovena třemi následujícími způsoby: pomocí mechanické profilometrie, spektroskopické elipsometrie a podílem absorbancí (UV-VIS) a koeficientů absorpce (rovnice (87)), které byly stanoveny ellipsometricky

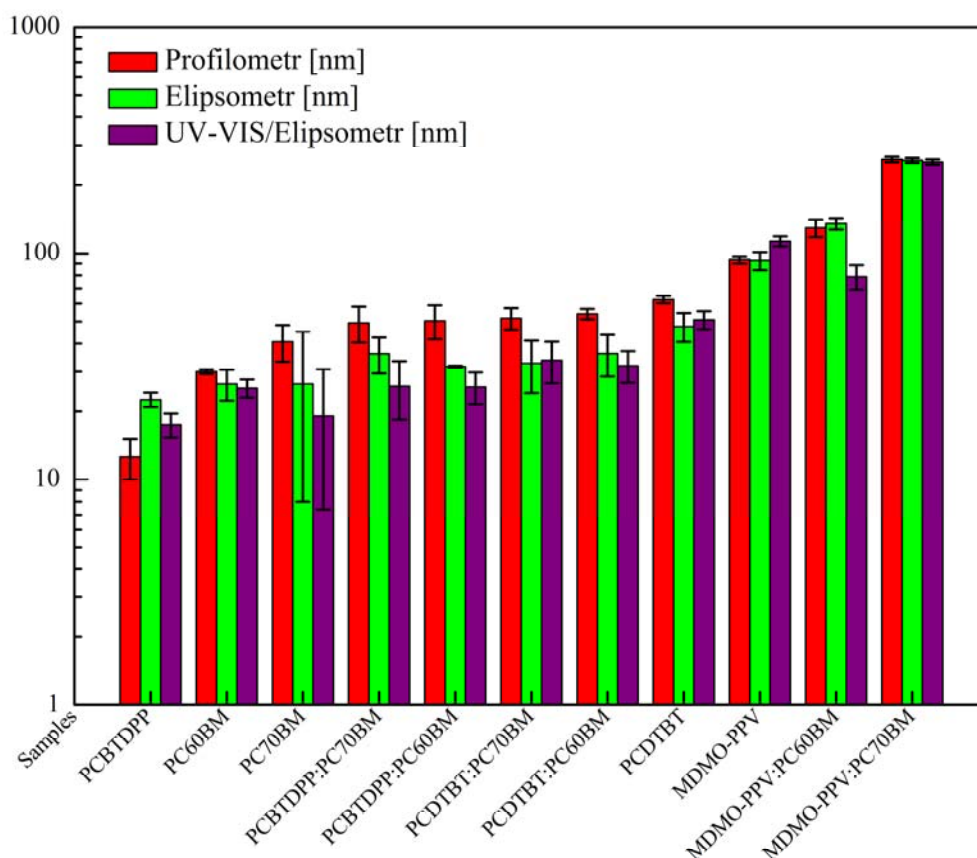
$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (86)$$

$$A = \alpha \cdot d, \quad (87)$$

Kde α je absorpční koeficient, A je definována absorbance a d je tloušťka daného materiálu.

Stanovení tloušťky se provádí pomocí interferenčních jevů na tenké vrstvě. Další analýza tloušťky může poskytovat přesnější výsledky, a tak bylo provedeno další stanovení za použití mechanického profilometru. Znalost hodnoty tloušťky umožňuje optimalizaci snížení počtu parametrů, což vede k přesnému stanovení $n(\lambda)$ a $k(\lambda)$ parametrů. Ověření správnosti použitého modelu bylo provedeno pomocí UV-VIS spektroskopie. Srovnání výsledků měření tloušťky vrstev

provedených různými metodami (profilometrie, UV-VIS spektroskopie a elipsometrie) pro všechny analyzované hodnoty jsou uvedeny v Tabulka 9 a také na Obr. 47.



Obr. 47: Grafické znázornění tloušťky vrstev připravených materiálů

Shrnutí

Jedná se o stanovení komplexních optických parametrů (index lomu, extinkční koeficient, absorpční koeficient) připravených polymerních vrstev studovaných pro použití v organické fotovoltaiice: MDMO-PPV, PCDTBT a PCBTDP a jejich směsí s fulereny PC₆₀BM a PC₇₀BM. Data byla získána na základě nově vytvořeného materiálu a modelu, který byl ověřen na již publikovaných tenkých vrstvách připravených z MDMO-PPV a PC₆₀BM. Na základě správné úvahy byly vytvořeny modely pro ostatní materiály.

5.3 GRAFEN OXID

Grafenové vločky byly dodány firmou Danubia Nanotech která je připravila chemickou oxidací krystalického grafitového prášku (modifikovanou metodou Hummerse dle Jeong a spol. [82]). Tyto vločky oxidu grafenu jsou hydrofilní, takže mohou být snadno dispergovány ve vodě. Koncentrace GO disperze byla 4 mg/ml.

Grafen oxid byl deponován na křemenné substráty o velikosti 1 × 1 cm. Substráty byly vyčištěny v ultrazvukové lázni, obsahující tenzid neodisher® (Miele), který je zředěn deionizovanou vodou (01:20 obj.). Poté se opláchne pouze deionizovanou vodou, isopropylalkoholem (p.a.) a nakonec, před nanášením chloroformem (p.a.).

Tenké GO vrstvy byly připraveny inkoustovým tiskem (tiskárna Fujifilm Dimatix 2831). Zásobní roztok v ideálním případě obsahuje 2 ml grafenu, 0,8 ml ethanolu, 0,8 ml isopropyl-alkoholu a 0,2 ml hexanolu. Tento roztok se filtruje přes 0,45 μm filtr z recyklované celulózy. Optimální podmínky tisku byly definovány takto: 8 trysek, 20 V řídicí napětí, teplota trysky 30 °C, teplota substrátu 45 °C a tryska rozteče se udržuje konstantní 20 μm (při úhlu 4,5°).

Chemicky redukované GO filmy byly připraveny pomocí inkubace GO vrstvy a par hydrazinu [61], [62] a [64]. Připravené GO vrstvy na křemenných substrátech byly umístěny ve velké skleněné Petriho misce, která obsahovala, menší Petriho misku s 1 ml hydrazinu. Větší miska byla přikryta skleněným víčkem, utěsněným páskou parafilmu a nechána při teplotě laboratoře v digestoři po dobu 30 min.

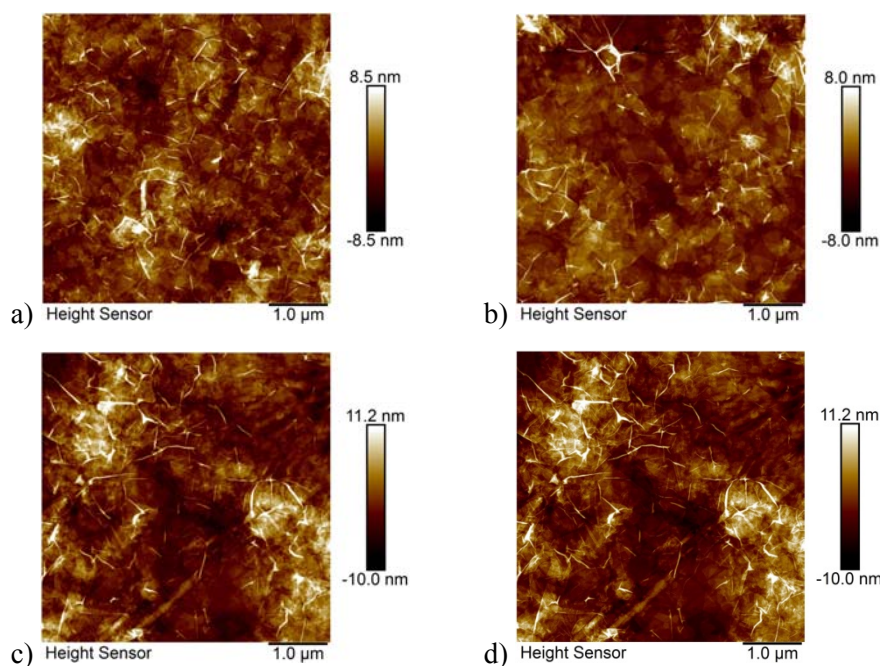
Pokud jde o proces tepelné redukce, vzorky byly umístěny na topné desce (hotplate) na 200 °C po dobu 4 minut.

Další možností redukce GO vrstev je UV záření o intenzitě 3 mW/cm^2 po dobu 60 minut. Všechny podmínky pro redukci GO jsou shrnuty v Tabulka 11.

Tabulka 11: Podmínky redukce grafen oxidu

	redukce teplem	redukce UV	chemická redukce
podmínky přípravy	200 °C / 4 min	3 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ / 60 min	1ml hydrazinu / 30 min

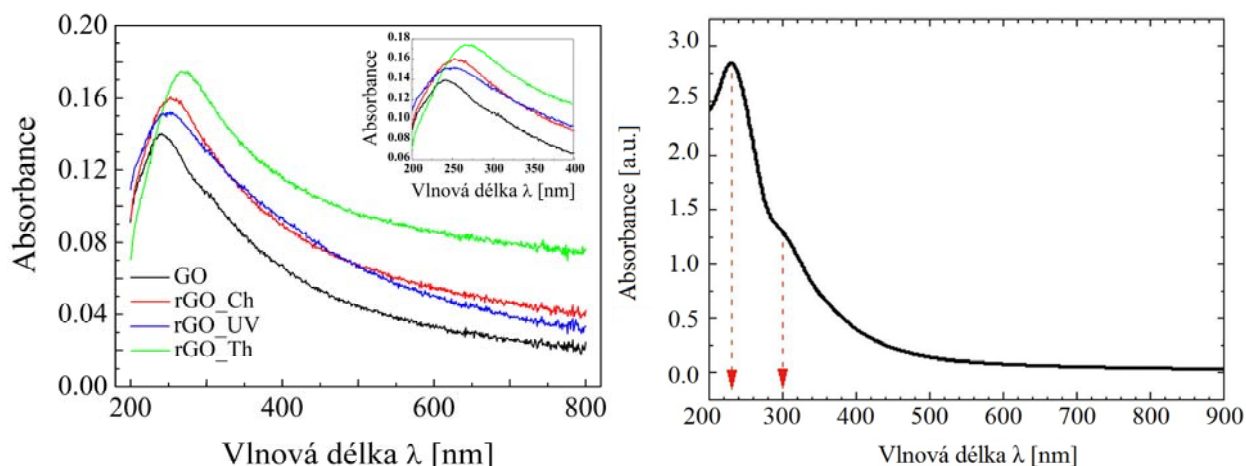
Jak je znázorněno na Obr. 48, drsnost tištěných GO tenkých vrstev je přibližně 2-3 nm, což svědčí o rozložení jednotlivých vloček oxidu grafenu na substrátu. Nebyly zde pozorovány žádné díry nebo trhliny.



Obr. 48: Atomární silová mikroskopie (AFM) GO vrstev a) bez redukce, b) UV redukce a c) chemická redukce hydrazinem d) termická redukce

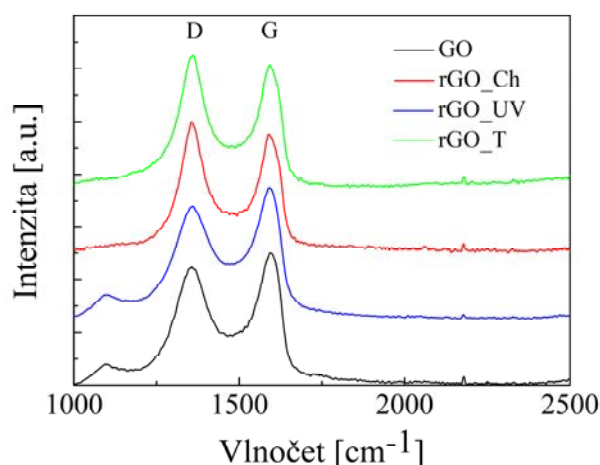
Absorpční spektra vzorků (viz Obr. 49) byly měřeny za použití Varian Cary Probe 50 UV-VIS spektrofotometru. Změřená spektra byla zpracována pomocí softwaru CaryWinUV. Absorpční spektra byla upravena na základní linie, která byla stanovena pomocí měření absorpčních spekter

křemenného skla bez nanesených vrstev. Absorpční spektroskopie je analytická metoda běžně používaná pro studium interakce světla s materiály, které mohou být interpretovány pomocí změn absorpčního spektra materiálů. Redukce GO vrstev byly studovány zejména z hlediska elektrických vlastností, je nutné odstranit pík při přibližně 300 nm [83], viz Obr. 49.



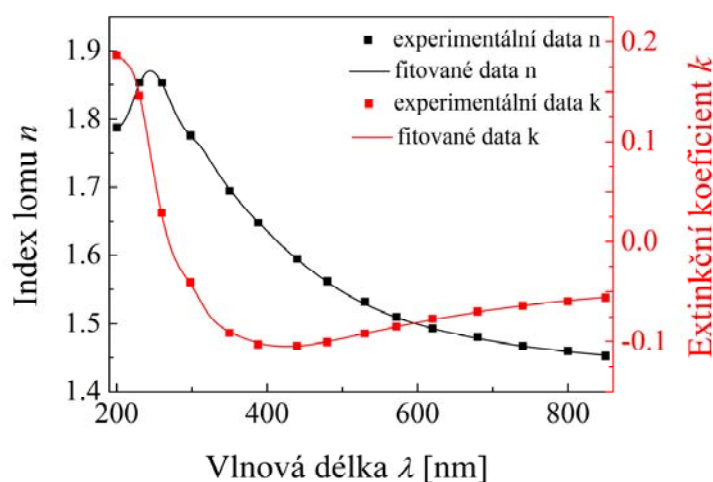
Obr. 49: Na levé straně obrázku jsou uvedena absorpční spektra grafen oxidu (černá - bez redukce, červená – chemická redukce, modrá – UV redukce, zelená – termická redukce), v pravé části je zobrazeno absorpční spektrum suspenze GO v 2 mm kyvetě měřené singapurským vědcem Shang a spol.[83]

Pro zjištění krystalické struktury připravených tenkých vrstev byla použita Ramanova spektroskopie. Spektra potvrdila přítomnost grafenu oxidu a vliv jeho redukce. Na Ramanových spektrech (Obr. 50) je možné pozorovat dva dominantní fononové mody, pík D ($\sim 1357 \text{ cm}^{-1}$) a G ($\sim 1592 \text{ cm}^{-1}$) [84]. Čistý grafen (vazby sp^2) vykazuje pouze přítomnost píku G a defekty ve struktuře se projeví vznikem píku D, zodpovědného za sp^3 interakci v grafenové struktuře. Poměr intenzit D a G píků (I_D/I_G) umožňuje porovnávat hustotu defektů v jednotlivých vzorcích. (Obr. 50). Čím je hodnota vyšší, tím více defektů grafen obsahuje. Hodnoty poměru I_D/I_G jsou v případě termické redukce 1,079; chemické redukce 1,104 a u UV redukce 0,821. Z těchto hodnot vyplývá, že nejvíce defektů mají chemicky redukované grafeny. To je způsobeno vyšším množstvím nezredukovaných funkčních skupin na grafenu. Nejlepším způsobem redukce se tak ukazuje UV redukce, kdy hodnota poměru intenzit píku D a G je nejnižší a tedy teoreticky ukazuje na nízký počet defektů v grafenové vrstvě (viz Obr. 48b a Obr. 49).



Obr. 50: Ramanova spektra GO vrstev (bez redukce - černá čára, s chemickou redukcí - červená čára, s redukcí UV - modrá čára a s termickou redukcí - zelená)

Na Obr. 51 je uveden příklad zpracovaného spektra, který zachycuje experimentální a vypočítané data pomocí elipsometrie vyjádřené komplexním indexem lomu a extinkčním koeficientem v závislosti na vlnové délce.



Obr. 51: Experimentální (tečky) a vypočítá data (plná čára) optických spekter tenké vrstvy GO pomocí spektroskopické elipsometrie

Rozdíl mezi daty experimentální a modelovými udává směrodatná odchylka (MSE). Vypočtené údaje byly v dobré korelaci s výsledky a tím byla hodnota MSE $\sim 0,03$ a pro všechny měřené vzorky je uvedena v následující Tabulka 12.

Tabulka 12: Střední kvadratická odchylka (MSE - Mean square error) fitovaných materiálů GO

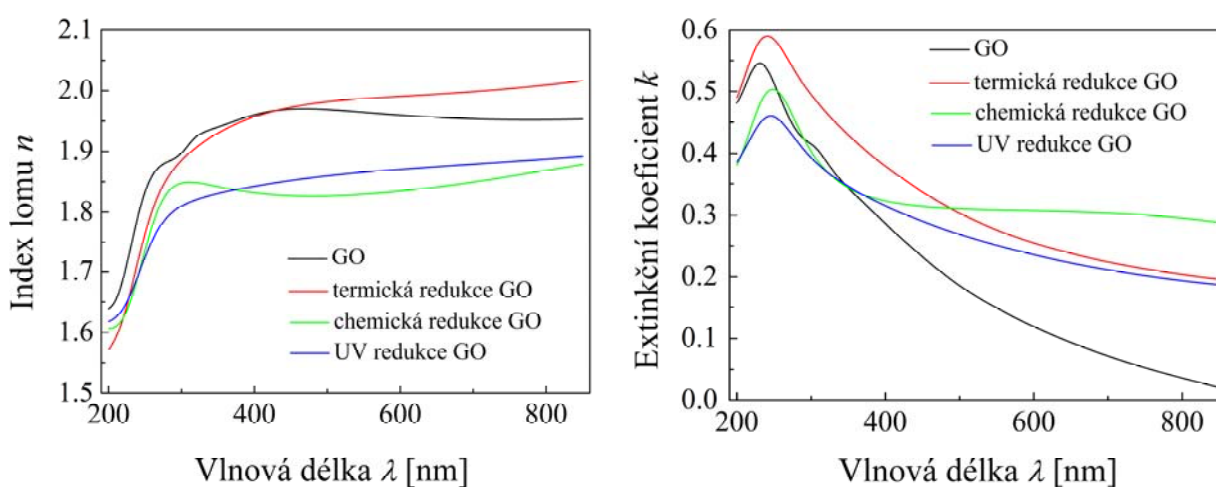
Materiály	MSE
Grafen oxid	0,020
Chemická redukce GO	0,013
Termická redukce GO	0,014
UV redukce GO	0,031

Změřené údaje o tloušťkách a optických parametrech jsou shrnuty v Tabulka 13. Tloušťky vrstev byly ověřeny pomocí mechanického profilometru, kdy vrstvy grafen oxidu i jeho redukce měli okolo 15 nm.

Tabulka 13: Tloušťka a optické parametry (n , k) při vlnové délce 634 nm připravených materiálů stanovených pomocí spektroskopické elipsometrie

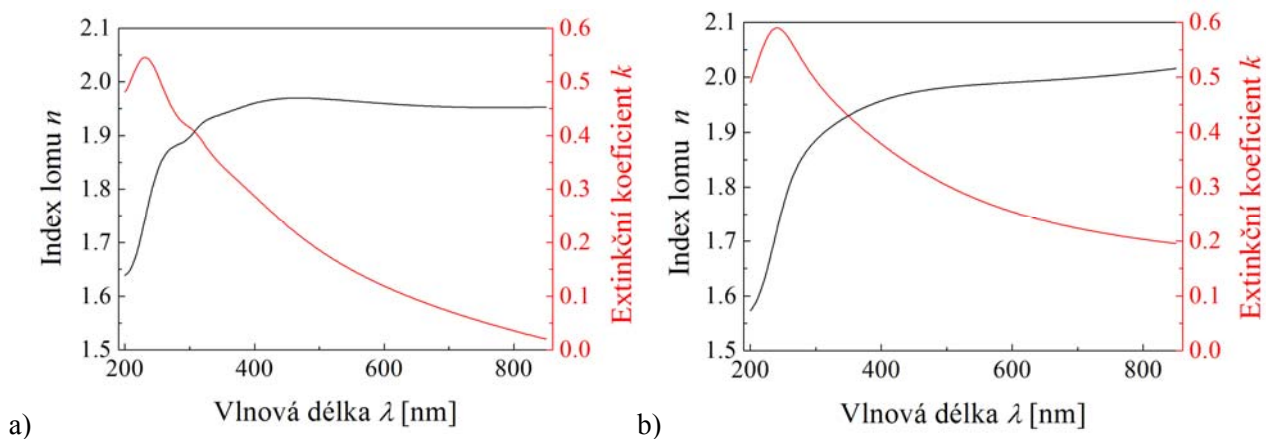
Materiály	tloušťka [nm]	index lomu n	extinkční koeficient k
Grafen oxid	$11,3 \pm 0,6$	1,957	0,101
Chemická redukce GO	$19,3 \pm 0,5$	1,839	0,307
Termická redukce GO	$17,7 \pm 0,4$	1,993	0,243
UV redukce GO	$13,6 \pm 0,9$	1,873	0,226

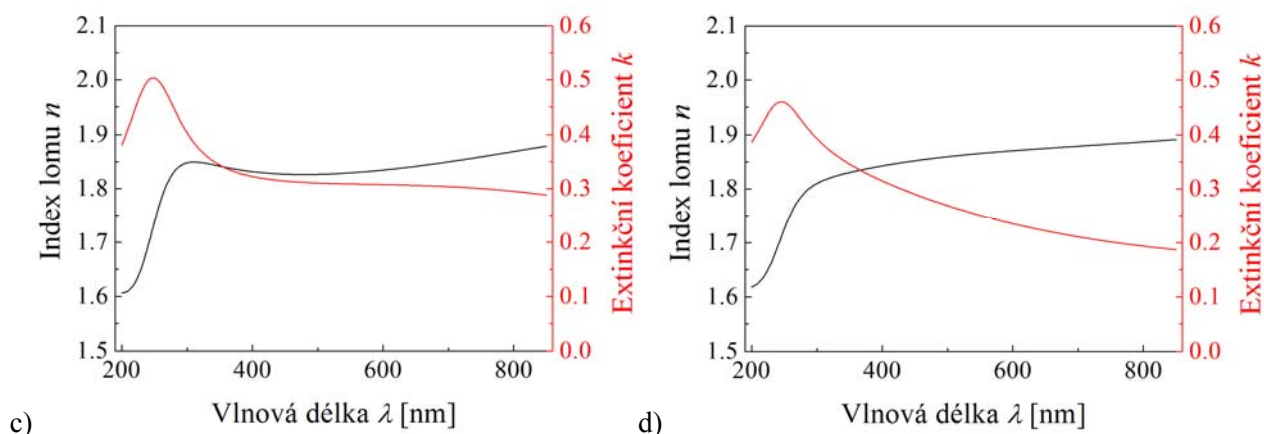
Na Obr. 52 jsou shrnuty optické parametry (n , k) všech studovaných vrstev grafenu oxidu a jeho redukce v závislosti na vlnové délce.



Obr. 52: Závislost indexu lomu (vlevo) a extinkčního koeficientu (vpravo) na vlnové délce tenkých vrstev GO a RGO

Podrobně jsou tyto grafy rozděleny na Obr. 53. Model a výsledky byly ověřeny na podobném modelu zkoumaných vrstev a to čínským vědcem Y. Shen a spol. Výsledné parametry byly v dobré shodě a publikovanými údaji [85]. Optické vlastnosti materiálů jsou významné především pro vyhodnocení experimentů zaměřených na studium elektronických procesů.





Obr. 53: Vyhodnocená optická spektra indexu lomu (vlevo) a extinkčního koeficientu (vpravo) na vlnové délce tenkých vrstev (a) GO; (b) termická redukce GO; (c) chemická redukce GO and (d) UV redukce GO

Shrnutí

V této kapitole byly komplexně charakterizovány optické vlastnosti grafen oxidu a jeho redukováných forem. Bylo zjištěno, že redukce UV zářením je pravděpodobně nejlepším způsobem jak dosáhnout rGO pro studium dalších elektronických charakterizací. Zatímco tepelná a chemická redukce mají za následek více defektů v GO struktuře. Hlavním přínosem je stanovení komplexních refrakčních indexů neredukovaných a redukováných (tepelně, chemicky a UV zářením) GO tenkých vrstev pomocí spektroskopické elipsometrie. Všechny zjištěné hodnoty indexů lomů a extinkčních koeficientů jsou uvedeny v Tabulka 13.

6 ZÁVĚR

Dizertační práce se zabývá studiem optických vlastností tenkých vrstev vybraných materiálů pomocí optických metod, především spektroskopické elipsometrie.

V kapitole 2 jsou uvedeny vlastnosti tenkých vrstev a nastíněná problematika solární fotovoltaiky. V kapitole 3 je detailně popsán princip metody spektroskopické elipsometrie, modely elipsometrických spekter a vyhodnocení experimentálních dat. Kapitola 4 se zabývá popisem metod nanášení tenkých vrstev organických a anorganických materiálů (kapitola 4.1). Jako velmi výhodné se jeví inkoustový tisk a rotační lití. Pro připravené tenké vrstvy byly studovány především optické vlastnosti, které jsou důležité pro aplikace v optoelektronice (kapitola 4.2).

Výsledky práce jsou rozdělené do tří hlavních částí, a to podle studovaných materiálů. První je komplexní optická charakterizace titaničitých vrstev připravených materiálovým tiskem. Tento materiál připravený sol-gel metodou byl především určen pro fotokatalytické aplikace. Nicméně studované vlastnosti jsou důležité i z hlediska organické fotovoltaiky, kde slouží jako pomocná elektronová transportní vrstva. Druhá část se věnuje studiu optických vlastností organických materiálů připravených z elektron donorních polymerů MDMO-PPV, PCDTBT a PCBTDP a elektron akceptorních derivátů fullerenu PC₆₀BM a PC₇₀BM, které dosud nebyly nikde publikovány. Optické vlastnosti jsou důležité k modelování optimální struktury vícevrstevných systémů, kterými jsou organické solární články tvořeny. Třetí část se zabývá studiem vlivu redukce grafen oxidu na změnu jeho optických vlastností. Redukovaný grafen oxid je důležitý jako transparentní elektroda. Jedná se o nahrazení ITO elektrody, která má menší výstupní práci a je z finančního hlediska nákladnější.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Tenké vrstvy. *Oddělení povrchového inženýrství* [online]. - [cit. 2014-06-25]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf
- [2] NEŠPŮREK Stanislav, Miloš MATYÁŠ. Elektroaktivní organické materiály. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. 2006, 51(1), 31–50. [cit. 2014-07-06] Dostupné z: http://dml.cz/bitstream/handle/10338.dmlcz/141298/PokrokyMFA_51-2006-1_5.pdf
- [3] WASA, Kiyotaka, Hideaki ADACHI a Makoto KITABATAKE. *Thin film materials technology: sputtering of compound materials*. Norwich: William Andrew Publishing, c2004, 518 s. ISBN 08-155-1483-2.
- [4] ČECH, Vladimír. Plasma polymer films: From nanoscale synthesis to macroscale functionality. ZHANG, Sam. *Nanostructured thin films and coatings: mechanical properties*. Boca Raton: Taylor, 2010, s. 481-527. ISBN 9781420094022.
- [5] LIBRA, Martin. Vakuum – technologie moderní doby. ELEKTRO, 2003, č. 2, s. 8–10.
- [6] KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009, 93(4), 394-412. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.10.004.
- [7] SCHMIDT, M. a M. MENNING. Wet Coating Technologies for Glass. In: The Sol-Gel Gateway [online]. November 2000 [cit. 2014-10-06]. Dostupné z: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>
- [8] KŘEPELKA, Jindřich. *Optika tenkých vrstev: Určeno pro posl. 4. roč. přírodovědecké fak. Univ. Palackého*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého, 1993, 121 s. ISBN 80-706-7319-2.
- [9] ZMEŠKAL, Oldřich. Interferenční mikroskopy. *Fakulta chemická VUT v Brně* [online]. - [cit. 2014-06-25]. Dostupné z: http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/prednasky_2005/03_interferencni_mikroskop.pdf
- [10] ZMEŠKAL, Oldřich, Ondřej SEDLÁK a Martin NEŽÁDAL. Metody obrazové analýzy dat. In: WEYDA, Editor František. *Digitální zobrazování v biologii a medicíně 2002: sborník přednášek a abstraktů konference konané v Českých Budějovicích 13. května 2002*. České Budějovice: Entomologický ústav AV ČR, 2002, s. 34. ISBN 8090125085.
- [11] Měřicí technika-morava. *Systém hrotového profilometru Dektak XT* [online]. - [cit. 2014-06-25]. Dostupné z: <http://www.mt-m.eu/products/mechanicke-profilometry/dektakxt>
- [12] NEŠPŮREK, Stanislav, Jan PROKEŠ a Jaroslav STEJSKAL. Vodivé polymery: Inteligentní materiály pro nové století. *Vesmír* 2001, 80, 35-38. [cit. 2016-01-15]. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/clanky/clanek/id/5505>

- [13] GREEN, Martin A., Keith EMERY, Yoshihiro HISHIKAWA, Wilhelm WARTA a Ewan D. DUNLOP. Solar cell efficiency tables (version 43). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2014, 22(1), 1-9. DOI: 10.1002/pip.2452.
- [14] MATSUMOTO, Fukashi, Kazuyuki MORIWAKI, Yuko TAKAO a Toshinobu OHNO. Synthesis of thienyl analogues of PCBM and investigation of morphology of mixtures in P₃HT. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2008, 4(33), 6. DOI: 10.3762/bjoc.4.33.
- [15] HOPPE, H., N. S. SARICIFTCI a D. MEISSNER. Optical constants of conjugated polymer/fullerene based bulk-heterojunction organic solar cells. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2002, 385(1), 113-119. DOI: 10.1080/713738799.
- [16] Organic materials. *Sigma aldrich* [online]. - [cit. 2014-07-03]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com>
- [17] McMURRY, John. 2007. *Organická chemie*. Vyd. 1. V Brně: VUTIUM, xxv, 1176, 61, 31 s. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [18] KOŽELJ, Matjaž, Bruno CVIKL a Dean KOROŠAK. 2006. Application of Organic Semiconductors for the Detection of Ionizing Radiations. In: *Proceedings of the International Conference Nuclear Energy for New Europe* [online]. s. 10 [cit. 2016-02-02]. Dostupné z: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/38/115/38115411.pdf
- [19] DEIBEL, Carsten a Vladimir DYAKONOV. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*. 2010-09-01, 73(9), 096401-. DOI: 10.1088/0034-4885/73/9/096401.
- [20] HORIBA Jobin Yvon: *Spectroscopic Ellipsometry: User guide*. France, 2008. P/N 31 087 134
- [21] FUJIWARA, Hiroyuki. *Spectroscopic allepsometry: principles and applications*. Chichester: John Wiley, 2007, XVIII, 369 s. ISBN 978-0-470-01608-4.
- [22] BEJČEK, Ludvík a Jan VACULÍK. Snímače tlaku. In: *Automa: časopis pro automatizační techniku*. Praha: FCC Public, 2011, s. 20-23. ISSN 1210-9592.
- [23] Classification of Polarization. *Hyperphysics* [online]. - [cit. 2014-06-03]. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/polclas.html>
- [24] BRUDZEWSKI, K. Static Stokes Ellipsometer: General Analysis and Optimization. *Journal of Modern Optics*. 1991, 38(5), 889-896. DOI: 10.1080/09500349114550871.
- [25] GHADYANI, Z., M. KILDEMO, L. M. S. AAS, Y. COHIN, E. SØNDERGÅRD, Karin WIESAUER, Cigdem YUMUSAK a Niyazi S. SARICIFTCI. Anisotropic plasmonic Cu nanoparticles in sol-gel oxide nanopillars studied by spectroscopic Mueller matrix ellipsometry. *Optics Express*. 2013, 21(25), 30796. DOI: 10.1364/oe.21.030796.

- [26] HILFIKER, James N. a R. A. SYNOWICKI. Spectroscopic Ellipsometry Methods for thin Absorbing Coatings. In: *Proceedings of the Annual Technical Conference / Society of Vacuum Coaters*. Chicago, IL, 2008, s. 511-516. ISSN 0737-5921.
- [27] TOMPKINS, Harland G. *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry: a user's guide*. New York: J. Wiley, 1999, 228 s. ISBN 04-711-8172-2.
- [28] HILFIKER, James N., Neha SINGH, Tom TIWALD, Diana CONVEY, Steven M. SMITH, Jeffrey H. BAKER a Harland G. TOMPKINS. Survey of methods to characterize thin absorbing films with Spectroscopic Ellipsometry. *Thin Solid Films*. 2008, 516(22), 7979-7989. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.04.060.
- [29] WOOTEN, Frederick. *Optical Properties of Solids*. 1. vyd. New York: Academic Press, inc., 1972. 72-187257.
- [30] SYNOWICKI, R. A. Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants. *Thin Solid Films*. 1998, 313-314, 394-397. DOI: 10.1016/S0040-6090(97)00853-5.
- [31] Hookův zákon. *Encyclopedia Britannica* [online]. - [cit. 2014-06-03]. Dostupné z: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/271336/Hookes-law>
- [32] TOMPKINS, Harland G a Eugene A IRENE. *Handbook of ellipsometry*. Norwich: William Andrew Publishing, 2005, XVI, 870 s. ISBN 08-155-1499-9.
- [33] JELLISON, G. E. a F. A. MODINE. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters*. 1996, 69(3), 371-. DOI: 10.1063/1.118064.
- [34] BURNSIDE, Shelly D., Valery SHKLOVER, Christophe BARBÉ, Pascal COMTE, Francine ARENDSE, Keith BROOKS a Michael GRÄTZEL. 1998. Self-Organization of TiO₂ Nanoparticles in Thin Films. *Chemistry of Materials*. 10(9), 2419-2425. DOI: 10.1021/cm980702b.
- [35] RUPPERT, Michael G. a S. O. Reza MOHEIMANI. 2013. A novel self-sensing technique for tapping-mode atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments*. 84(12), 125006-. DOI: 10.1063/1.4841855.
- [36] CAPPELLA, B. a G. DIETLER. 1999. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*. 34(1-3), 1-104. DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00003-5.
- [37] KRATOCHVÍL, Bohumil. Co nabízí současná strukturní RTG analýza?. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2008, č. 102. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf

- [38] HUŠÁK, Michal. Řešení krystalové struktury z RTG difrakčních práškových dat. Chemické listy. Praha: Česká společnost chemická, 2007, č. 101. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_09_697-705.pdf
- [39] SHARMA, Sudhir Kumar, M. VISHWAS, K. Narasimha RAO, S. MOHAN, D. Sreekantha REDDY a K.V.A. GOWDA. Structural and optical investigations of TiO₂ films deposited on transparent substrates by sol–gel technique. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, 471(1-2), 244-247. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.03.058.
- [40] LI, Guiying, Xiaolu LIU, Jibin AN, Hai YANG, Shanqing ZHANG, Po-Keung WONG, Taicheng AN a Huijun ZHAO. Photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation and mineralization of small biological compounds amino acids at TiO₂ photoanodes. *Catalysis Today*. 2015, 245, 46-53. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.05.040.
- [41] NACEUR, J. Ben, R. MECHIAKH, F. BOUSBIH a R. CHTOUROU. Influences of the iron ion (Fe³⁺)-doping on structural and optical properties of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol–gel spin coating. *Applied Surface Science*. 2011, 257(24), 10699-10703. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.07.082.
- [42] VISEU, T.M.R., B. ALMEIDA, M. STCHAKOVSKY, B. DREVILLON, M.I.C. FERREIRA a J.B. SOUSA. Optical characterisation of anatase: a comparative study of the bulk crystal and the polycrystalline thin film. *Thin Solid Films*. 2001, 401(1-2), 216-224. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01479-1.
- [43] TU, Yu-Chieh, Herman LIM, Chun-Yu CHANG, Jing-Jong SHYUE a Wei-Fang SU. Enhancing performance of P₃HT: TiO₂ solar cells using doped and surface modified TiO₂ nanorods. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015, 448, 315-319. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.02.015.
- [44] MENG, Lijian, Hong CHEN, Can LI a M.P. DOS SANTOS. Preparation and characterization of dye-sensitized TiO₂ nanorod solar cells. *Thin Solid Films*. 2015, 577, 103-108. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.01.064.
- [45] XIONG, Dehua, Haimei CHANG, Qingqing ZHANG, Shouqin TIAN, Baoshun LIU a Xiujian ZHAO. Preparation and characterization of CuCrO₂/TiO₂ heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*. 2015, 347, 747-754. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.04.188.
- [46] HOPPE, H., N. ARNOLD, N. S. SARICIFTCI a D. MEISSNER. Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2003, 80(1), 105-113. DOI: 10.1016/S0927-0248(03)00137-5.
- [47] SHAHEEN, Sean E., Christoph J. BRABEC, N. Serdar SARICIFTCI, Franz PADINGER, Thomas FROMHERZ a Jan C. HUMMELEN. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Applied Physics Letters*. 2001, 78(6), 841-. DOI: 10.1063/1.1345834.

- [48] BLOUIN, N., A. MICHAUD a M. LECLERC. A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells. *Advanced Materials*. 2007, 19(17), 2295-2300. DOI: 10.1002/adma.200602496.
- [49] HUO, Lijun, Jianhui HOU, Hsiang-Yu CHEN, Shaoqing ZHANG, Yang JIANG, Teresa L. CHEN a Yang YANG. Bandgap and Molecular Level Control of the Low-Bandgap Polymers Based on 3,6-Dithiophen-2-yl-2,5-dihydropyrrolo[3,4- c]pyrrole-1,4-dione toward Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Macromolecules*. 2009, 42(17), 6564-6571. DOI: 10.1021/ma9012972.
- [50] VANDEWAL, Koen, Abay GADISA, Wibren D. OOSTERBAAN, et al. The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer: Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 2008, 18(14), 2064-2070. DOI: 10.1002/adfm.200800056.
- [51] PARK, Sung Heum, Anshuman ROY, Serge BEAUPRÉ, et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*. 2009-4-26, 3(5), 297-302. DOI: 10.1038/nphoton.2009.69.
- [52] BADROU AÏCH, Réda, Yingping ZOU, Mario LECLERC a Ye TAO. Solvent effect and device optimization of diketopyrrolopyrrole and carbazole copolymer based solar cells. *Organic Electronics*. 2010, 11(6), 1053-1058. DOI: 10.1016/j.orgel.2010.03.004.
- [53] GASIOROWSKI, Jacek, Kurt HINGERL, Reghu MENON, Thomas PLACH, Helmut NEUGEBAUER, Karin WIESAUER, Cigdem YUMUSAK a Niyazi S. SARICIFTCI. Dielectric Function of Undoped and Doped Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene-vinylene] by Ellipsometry in a Wide Spectral Range. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013-10-24, 117(42), 22010-22016. DOI: 10.1021/jp4061957.
- [54] ENGMANN, Sebastian, Vida TURKOVIC, Harald HOPPE a Gerhard GOBSCH. Revealing the Active Layer Morphology within Complete Solar Cell Devices via Spectroscopic Ellipsometry. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013-11-27, 117(47), 25205-25210. DOI: 10.1021/jp410537y.
- [55] RAY, Sekhar Chandra. *Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials*. Oxford: William Andrew Publishing, 2015, 84 s. Micro. ISBN 978-0-323-37521-4.
- [56] SCARSELLI, M, P CASTRUCCI a M DE CRESCENZI. 2012. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 24(31), 313202-. DOI: 10.1088/0953-8984/24/31/313202.
- [57] NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 2004, 306(5696), 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.

- [58] ZHU, Yanwu, Shanthi MURALI, Weiwei CAI, Xuesong LI, Ji Won SUK, Jeffrey R. POTTS a Rodney S. RUOFF. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*. 2010, 22(35), 3906-3924. DOI: 10.1002/adma.201001068.
- [59] ANDO, Tsuneya. The electronic properties of graphene and carbon nanotubes. *NPG Asia Materials*. 2009, 1(1), 17-21. DOI: 10.1038/asiamat.2009.1.
- [60] ZHENG, Qingbin, Zhigang LI, Junhe YANG a Jang-Kyo KIM. Graphene oxide-based transparent conductive films. *Progress in Materials Science*. 2014, 64, 200-247. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.03.004.
- [61] PEI, Songfeng a Hui-Ming CHENG. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012, 50(9), 3210-3228. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [62] BECERRIL, Héctor A., Jie MAO, Zunfeng LIU, Randall M. STOLTENBERG, Zhenan BAO a Yongsheng CHEN. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano*. 2008, 2(3), 463-470. DOI: 10.1021/nn700375n.
- [63] GIURI, Antonella, Simona RELLA, Cosimino MALITESTA, et al. Synthesis of Reduced Graphite Oxide by a Novel Green Process Based on UV Light Irradiation. *Science of Advanced Materials*. 2015, 7(11), 2445-2451. DOI: 10.1166/sam.2015.2472.
- [64] SYGELLOU, Lamprini, Georgios PATERAKIS, Costas GALIOTIS a Dimitrios TASIS. Work Function Tuning of Reduced Graphene Oxide Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016, 120(1), 281-290. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09234.
- [65] YANG, Juan, Yazhou ZHOU, Lei SUN, Nan ZHAO, Chuanliang ZANG a Xiaonong CHENG. Synthesis, characterization and optical property of graphene oxide films. *Applied Surface Science*. 2012, 258(12), 5056-5060. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.01.105.
- [66] WANG, Xuan, Linjie ZHI a Klaus MÜLLEN. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*. 2008, 8(1), 323-327. DOI: 10.1021/nl072838r.
- [67] LI, Jianfeng, Liangbing HU, Lian WANG, Yangxin ZHOU, George GRÜNER a Tobin J. MARKS. Organic Light-Emitting Diodes Having Carbon Nanotube Anodes. *Nano Letters*. 2006, 6(11), 2472-2477. DOI: 10.1021/nl061616a.
- [68] MOROZOVA, M., P. KLUSON, J. KRYSA, P. DZIK, M. VESELY a O. SOLCOVA. Thin TiO₂ films prepared by inkjet printing of the reverse micelles sol-gel composition. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, 160(1), 371-378. DOI: 10.1016/j.snb.2011.07.063.
- [69] ALVAREZ-HERRERO, A., A.J. FORT, H. GUERRERO a E. BERNABEU. Ellipsometric characterization and influence of relative humidity on TiO₂ layers optical properties. *Thin Solid Films*. 1999, 349(1-2), 212-219. DOI: 10.1016/S0040-6090(99)00145-5.

- [70] SYNOWICKI, R. A. Suppression of backside reflections from transparent substrates. *Physica status solidi (c)*. 2008, 5(5), 1085-1088. DOI: 10.1002/pssc.200777873.
- [71] MARDARE, Diana a Peter HONES. Optical dispersion analysis of TiO₂ thin films based on variable-angle spectroscopic ellipsometry measurements. *Materials Science and Engineering: B*. 1999, 68(1), 42-47. DOI: 10.1016/S0921-5107(99)00335-9.
- [72] MOROZOVA, M., P. KLUSON, J. KRYSA, M. ZLAMAL, O. SOLCOVA, S. KMENT a T. STECK. Role of the template molecular structure on the photo-electrochemical functionality of the sol–gel titania thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2009, 52(3), 398-407. DOI: 10.1007/s10971-009-2035-x.
- [73] ČERNÁ, Marcela, Michal VESELÝ a Petr DZIK.. Physical and chemical properties of titanium dioxide printed layers. *Catalysis Today*. 2011, 161(1), 97-104. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.11.019.
- [74] SCHMIEDOVA, Veronika, Petr DZIK, Michal VESELY, Oldrich ZMESKAL, Magdalena MOROZOVA a Petr KLUSON. Optical Properties of Titania Coatings Prepared by Inkjet Direct Patterning of a Reverse Micelles Sol-Gel Composition. *Molecules*. 2015, **20**(8), 14552-14564. DOI: 10.3390/molecules200814552.
- [75] SCHMIEDOVA, V., P. HEINRICHOVA, O. ZMESKAL a M. WEITER. Characterization of polymeric thin films for photovoltaic applications by spectroscopic ellipsometry. *Applied Surface Science*. 2015, 349, 582-588. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.05.027.
- [76] TOPIČ, Marko, Martin SEVER, Benjamin LIPOVŠEK, Andrej ČAMPA a Janez KRČ. Approaches and challenges in optical modelling and simulation of thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015, 135, 57-66. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.09.026.
- [77] GRANERO, P., V.S. BALDERRAMA, J. FERRÉ-BORRULL, J. PALLARÈS a L.F. MARSAL. Light absorption modeling of ordered bulk heterojunction organic solar cells. *Current Applied Physics*. 2013, 13(8), 1801-1807. DOI: 10.1016/j.cap.2013.07.016.
- [78] LIU, Kai, Beibei ZENG, Haoming SONG, Qiaoqiang GAN, Filbert J. BARTOLI a Zakya H. KAFABI. Super absorption of ultra-thin organic photovoltaic films. *Optics Communications*. 2014, 314, 48-56. DOI: 10.1016/j.optcom.2013.08.062.
- [79] AZIMI, Hamed, Mauro MORANA, Tayebah AMERI, Babak DASTMALCHI, Markus SCHARBER, Kurt HINGERL a Christoph J. BRABEC. Determining the internal quantum efficiency of organic Bulk Heterojunctions based on mono and bis–adduct fullerenes as acceptor. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011, 95(11), 3093-3098. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.06.041.
- [80] YANG, W.J., Z.Q. MA, X. TANG, C.B. FENG, W.G. ZHAO a P.P. SHI. Internal quantum efficiency for solar cells. *Solar Energy*. 2008, 82(2), 106-110. DOI: 10.1016/j.solener.2007.07.010.

- [81] WIDMER, Johannes, Janine FISCHER, Wolfgang TRESS, Karl LEO a Moritz RIEDE. Electric potential mapping by thickness variation: A new method for model-free mobility determination in organic semiconductor thin films. *Organic Electronics*. 2013, 14(12), 3460-3471. DOI: 10.1016/j.orgel.2013.09.021.
- [82] HAN, Joong Tark, Jun Suk KIM, Donghoon KWAK, et al. Transparent carbon nanotube patterns templated by inkjet-printed graphene oxide nanosheets. *RSC Advances*. 2011, 1(1), 44-. DOI: 10.1039/c1ra00213a.
- [83] SHANG, Jingzhi, Lin MA, Jiewei LI, Wei AI, Ting YU a Gagik G. GURZADYAN. The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide. *Scientific Reports*. 2012-11-9, 2, -. DOI: 10.1038/srep00792.
- [84] MALARD, L.M., M.A. PIMENTA, G. DRESSELHAUS a M.S. DRESSELHAUS. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*. 2009, 473(5-6), 51-87. DOI: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [85] SHEN, Y., P. ZHOU, Q. Q. SUN, L. WAN, J. LI, L. Y. CHEN, D. W. ZHANG a X. B. WANG. Optical investigation of reduced graphene oxide by spectroscopic ellipsometry and the band-gap tuning. *Applied Physics Letters*. 2011, 99(14), 141911-. DOI: 10.1063/1.3646908.

8 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

ZKRATKY

AFM	mikroskopie atomárních sil (<i>atomic force microscopy</i>)
CaCO ₃	uhličitan vápenatý - kalcit
CCD	zařízení z vázanými náboji (<i>charge-coupled device</i>)
CVD	chemická depozice z plynné fáze (<i>chemical vapor deposition</i>)
EBPVD	PVD elektronovým svazkem (<i>electron beam physical vapor deposition</i>)
GO	grafen oxid
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
IR	infračervená oblast (<i>infrared</i>)
ITO	oxid ciničitý dopovaný indiem (<i>indium tin oxide</i>)
LECVD	CVD s využitím laseru (<i>laser excited chemical vapor deposition</i>)
LED	světlo emitující dioda (<i>light-emitting diode</i>)
LPCVD	CVD při sníženém tlaku (<i>low pressure chemical vapor deposition</i>)
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MDMO-PPV	poly[2-methoxy-5-(3,7'-dimethyloctyloxy)-1,4-fenylenvinylen]
MgF ₂	fluorid hořečnatý
MM	Muellerova matice
MSE	střední kvadratická odchylka (<i>mean squared error</i>)
NIR	blízká infračervená oblast (<i>near infrared</i>)
OLED	organická světlo emitující dioda (<i>organic light-emitting diode</i>)
OPV	organická fotovoltaika (<i>organic photovoltaic</i>)
P ₃ HT	poly(3-hexylthiofen-2,5-diyl)
PC ₆₀ BM	[6,6]-fenyl-C61-máselné kyseliny
PC ₇₀ BM	[6,6]-fenyl-C71-máselné kyseliny
PCBTDP	poly[N-9-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-3,6-bis(thiopen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-]pyrrole-1,4dione]
PCDTBT	poly[N-9-hepta-dekanyl-2,7-karbazol-alt-5,5-(4-,7-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]
PECVD	plazmochemická depozice z plynné fáze (<i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i>)
PEDOT:PPS	poly(3,4-ethylendioxythiofen) polystyren-sulfonát
PEM	fotoelastický modulátor (<i>photoelastic modulator</i>)
PET	polyethylentereftalát
PLD	pulzní laserová depozice (<i>pulsed laser deposition</i>)
PVD	fyzikální metody depozice tenkých vrstev (<i>physical vapor deposition</i>)
rGO	redukovaný grafen oxid
SE	spektroskopická elipsometrie (<i>spectroscopy ellipsometry</i>)
SEM	skenovací elektronová mikroskopie (<i>scanning electron microscopy</i>)
TEM	transmisní elektronová mikroskopie (<i>transmission electron microscopy</i>)
UV	ultrafialová oblast (<i>ultraviolet</i>)

VIS	viditelná oblast (<i>visible</i>)
XRD	rentgenová difrakční analýza (<i>X-ray diffraction</i>)
ZnO	oxid zinečnatý

SYMBOLY

A_L	Lorentzův koeficient
A_T	Taucův koeficient
B	magnetická indukce
c	rychlost světla ($2,99792 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$)
D	elektrická indukce
d	tloušťka (kompenzátoru)
E	elektrické pole
E_g	zakázaný pás polovodiče
f	frekvence
F	fáze amplitudy
H	magnetické pole
I_x	optická intenzita
J	proudová hustota
k	extinkční koeficient
K	vlnové číslo
m	hmotnost elektronu
M_x	parametry Muellerovy matice
n	index lomu
N	komplexní index lomu
n_0	index lomu okolního prostředí
N_0	počet oscilátorů na jednotku objemu
n_1	index lomu materiálu
N_e	počet elektronů
P	stupeň polarizace
q	jednotkový vektor
r	definuje bod v prostoru, polohový vektor
r_p, r_s	Fresnelův koeficient pro odrazivost, reflexi
s	rychlost světla prostředí
S_x	Stokesovy parametry
t	čas
t_p, t_s	Fresnelův koeficient pro propustnost, transmisii
V	napětí na piezoelektrickém snímači
v	rychlost světla prostředí
α	polarizibilita
β	fázová změna
Γ	koeficient tlumení

Δ	elipsometrický úhel - rozdíl fáze světelných vln
δ	fázový rozdíl (posuv)
ε	koplexní permitivita
ε_0	permitivita vakua
θ	počáteční fáze vlny
θ_0	úhel dopadu světelného paprsku
θ_1	úhel lomu
λ	vlnová délka
μ_0	magnetická permeabilita vakua
ρ	komplexní odrazivost
ρ_e	objemová hustota volných elektrických nábojů
Φ	zářivý tok
χ^2	střední kvadratická odchylka na druhou
Ψ	elipsometrický úhel - poměr amplitudy
ω	úhlová frekvence
ω_t	rezonanční frekvence

9 PUBLIKACE

2016

SCHMIEDOVÁ, V.; POSPÍŠIL, J.; ZMEŠKAL, O.; VRETENÁR, V. Optical Characterization of Graphene Oxide Films by Spectroscopic Ellipsometry. *Materials Science Forum*, 2016, č. 851, s. 199-204. ISSN: 0255-5476.

2015

LAŠTŮVKOVÁ, M.; TÜRKEOVÁ, I.; SMILEK, J.; SEDLÁČEK, P.; KRATOCHVÍLOVÁ, R.; SCHMIEDOVÁ, V.; KLUČÁKOVÁ, M. Morphology of Plant Cuticles as The Limiting Barriers for the Uptake of Fertilizers. *Czech Chemical Society Symposium Series*, 2015, roč. 13, č. 2, s. 93-96. ISSN: 2336- 7210.

SCHMIEDOVÁ, V.; DZIK, P.; VESELÝ, M.; ZMEŠKAL, O.; MOROZOVÁ, M.; KLUSOŇ, P. Optical properties of titania coatings prepared by inkjet direct patterning of the reverse micelles sol- gel composition. *MOLECULES*, 2015, roč. 20, č. 8, s. 14552-14564. ISSN: 1420-3049. (IF = 2,3)

SCHMIEDOVÁ, V.; HEINRICHOVÁ, P.; ZMEŠKAL, O.; WEITER, M. Characterization of polymeric thin films for photovoltaic applications by spectroscopic ellipsometry. *Applied Surface Science*, 2015, roč. 349, č. 10, s. 582-588. ISSN: 0169-4332. (IF = 2,7)

POSPÍŠIL, J.; SCHMIEDOVÁ, V.; ZMEŠKAL, O.; VRETENÁR, V.; KOTRUSZ, P. Electrical Properties of Graphene Oxide Layers Prepared by Material Inkjet Printing. *Key Engineering Materials (print)*, 2015, roč. 674, č. 2016, s. 109-114. ISSN: 1013-9826.

POSPÍŠIL, J.; SCHMIEDOVÁ, V.; ZMEŠKAL, O.; ČERNÝ, J. Study of Optical and Electrical Properties of Organic Thin Films for Photovoltaic Applications. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 2015, roč. 21, č. 3, s. 333-338. ISSN: 2029-7289.

2014

ZMEŠKAL, O.; SCHMIEDOVÁ, V.; POSPÍŠIL, J.; ČERNÝ, J. Studium optických vlastností tenkých vrstev připravených materiálovým tiskem. In *Wood, Pulp & Paper, Polygrafia Academica 2014*. Bratislava: FCHPT STU, 2014. s. 57-63. ISBN: 9788089597161.

2011

ZMEŠKAL, O.; DZIK, P.; VESELÝ, M.; BŽATEK, T.; SCHMIEDOVÁ, V. Study on refractive index dispersion dependences of inhomogeneous thin film layersprepared by material printing. *Scientific Papers of the University of Pardubice. Series A, Faculty of Chemical Technology. Univerzita Pardubice CB CI*, 2011, roč. 17, č. 2011, s. 289-298. ISSN: 1211- 5541.

10 PŘÍLOHY

Maticové uspořádání rovnic (56), (57), (58) uvedených v kapitole 3.2.

$$\begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{14} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{24} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \\ M_{34} \\ M_{41} \\ M_{42} \\ M_{43} \\ M_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ \cos(2A) & 0 & 0 & 0 \\ \sin(2A) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cos[2(P-M)] \cdot \cos(2M) & -\sin[2(P-M)] \cdot \sin(2M) & 0 & 0 \\ \cos[2(P-M)] \cdot \cos(2M) \cdot \cos(2A) & -\sin[2(P-M)] \cdot \sin(2M) \cdot \cos(2A) & 0 & 0 \\ \cos[2(P-M)] \cdot \cos(2M) \cdot \sin(2A) & -\sin[2(P-M)] \cdot \sin(2M) \cdot \sin(2A) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cos[2(P-M)] \cdot \sin(2M) & \sin[2(P-M)] \cdot \cos(2M) & 0 & 0 \\ \cos[2(P-M)] \cdot \sin(2M) \cdot \cos(2A) & \sin[2(P-M)] \cdot \cos(2M) \cdot \cos(2A) & 0 & 0 \\ \cos[2(P-M)] \cdot \sin(2M) \cdot \sin(2A) & \sin[2(P-M)] \cdot \cos(2M) \cdot \sin(2A) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin[2(P-M)] & 0 \\ 0 & 0 & \sin[2(P-M)] \cdot \cos(2A) & 0 \\ 0 & 0 & \sin[2(P-M)] \cdot \sin(2A) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} I_0 \\ I_c \\ I_s \end{pmatrix}$$

Maticové uspořádání za podmínky, že úhel mezi polarizátorem P a modulátorem M (P – M) je 45°

$$\begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{14} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{24} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \\ M_{34} \\ M_{41} \\ M_{42} \\ M_{43} \\ M_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \cos(2A) & 0 & 0 \\ \sin(2A) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sin(2M) & 0 \\ 0 & -\sin(2M) \cdot \cos(2A) & 0 \\ 0 & -\sin(2M) \cdot \sin(2A) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2M) & 0 \\ 0 & \cos(2M) \cdot \cos(2A) & 0 \\ 0 & \cos(2M) \cdot \sin(2A) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & \cos(2A) \\ 0 & 0 & \sin(2A) \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} I_0 \\ I_c \\ I_s \end{pmatrix}$$

Muellerovy matice pro jednotlivé konfigurace modulátoru M a analyzátoru A, viz kapitola 3.2

1. $M = -45^\circ$, $A = -45^\circ$

2. $M = -45^\circ$, $A = 45^\circ$

3. $M = 0^\circ$, $A = -45^\circ$

4. $M = 0^\circ$, $A = 45^\circ$

$$\begin{aligned}
 & \begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{14} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{24} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \\ M_{34} \\ M_{41} \\ M_{42} \\ M_{43} \\ M_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} I_0 \\ I_c \\ I_s \end{pmatrix} \\
 & \begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{14} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{24} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \\ M_{34} \\ M_{41} \\ M_{42} \\ M_{43} \\ M_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} I_0 \\ I_c \\ I_s \end{pmatrix} \\
 & \begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{14} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{24} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \\ M_{34} \\ M_{41} \\ M_{42} \\ M_{43} \\ M_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} I_0 \\ I_c \\ I_s \end{pmatrix} \\
 & \begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{14} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{24} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \\ M_{34} \\ M_{41} \\ M_{42} \\ M_{43} \\ M_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} I_0 \\ I_c \\ I_s \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

5. $M = -45^\circ$, $A = 0^\circ$

$$\begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{14} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{24} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \\ M_{34} \\ M_{41} \\ M_{42} \\ M_{43} \\ M_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} I_0 \\ I_c \\ I_s \end{pmatrix}$$

6. $M = 0^\circ$, $A = 90^\circ$

$$\begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{14} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{24} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \\ M_{34} \\ M_{41} \\ M_{42} \\ M_{43} \\ M_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} I_0 \\ I_c \\ I_s \end{pmatrix}$$

7. $M = 0^\circ$, $A = 0^\circ$

$$\begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{14} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{24} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \\ M_{34} \\ M_{41} \\ M_{42} \\ M_{43} \\ M_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} I_0 \\ I_c \\ I_s \end{pmatrix}$$

8. $M = -45^\circ$, $A = 90^\circ$

$$\begin{pmatrix} M_{11} \\ M_{12} \\ M_{13} \\ M_{14} \\ M_{21} \\ M_{22} \\ M_{23} \\ M_{24} \\ M_{31} \\ M_{32} \\ M_{33} \\ M_{34} \\ M_{41} \\ M_{42} \\ M_{43} \\ M_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} I_0 \\ I_c \\ I_s \end{pmatrix}$$